

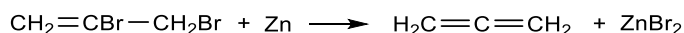
V. HIDROCARBURI NESATURATE CU MAI MULTE DUBLE LEGĂTURI

Când o moleculă conține două sau mai multe duble legături, acestea se influențează reciproc și fac să apară proprietăți noi. Această influență este deosebit de puternică atunci când legăturile duble sunt mai apropiate în catenă, cum este cazul în următoarele structuri:

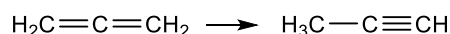


Când sunt mai depărtate în catenă (duble legături izolate), influența reciprocă a dublelor legături este de obicei neglijabilă.

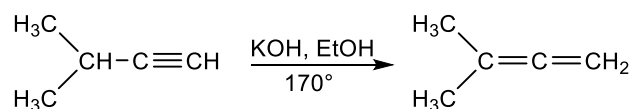
Hidrocarburi cu duble legături cumulate. Primul termen al seriei, *alena*, se obține prin eliminarea bromului din dibrompropenă:



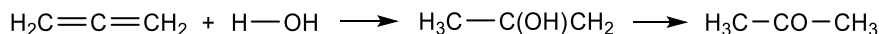
La temperatura obișnuită, alena este un gaz (p. f. $-34,3^\circ$). Proprietățile ei chimice se apropie mult de ale metilacetilenei izomere cu ea, în care se și transformă ușor prin încălzire cu sodiu metallic:



S-a vorbit mai sus (p. 285) de izomerizarea 1-alchinelor la 2-alchine. Reacția aceasta are loc prin intermediul unei alene, care este izolabilă numai când are doi substituenți la un carbon marginal, de ex.:

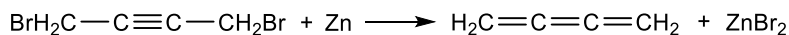


Sub acțiunea acidului sulfuric, alena adăunează apă și dă o cetonă, întocmai ca derivații acetilenei:



Când sunt substituite în mod adecvat, alenele apar sub formă de enantiomeri (p. 35). Recent au fost descoperiți în natură compuși alenici, în parte optic activi (p. 786).

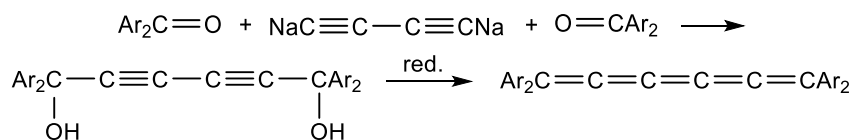
Se numesc *cumulene* compușii cu mai multe duble legături cumulate. Cel mai simplu reprezentant al clasei, *butatriena*, se obține din 1,4-dibrom-2-butină (obținută din 1,4-butindiol, p. 291) prin eliminarea bromului cu zinc:



Butatriena se polimerizează extrem de ușor, chiar la -78° .

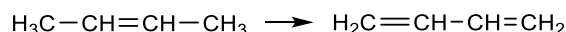
Fenil-cumulenele se obțin, după o metoda generală, din alchine, dialchine, trialchine etc. disodate, prin

condensare cu cetone aromatice și reducerea diolilor obținuți cu clorură de crom(II) sau de vanadiu(II) (R. Kuhn), de ex. (Ar = C₆H₅):



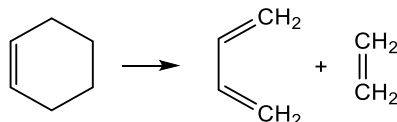
Tetrafenil-hexapentaena, posedând cinci duble legături, este un compus colorat roșu-închis, remarcabil de stabil (p. t. 302°). Despre stereoisomeria cumulenelor v. p. 36.

Hidrocarburi cu duble legături conjugate. 1. Primul termen al seriei omoloage, *1,3-butadiena*, numit curent *butadienă*, se obține industrial în mari cantități prin dehidrogenarea catalitică a butenelor:

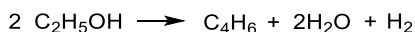


Ca materie primă servesc *n*-butenele obținute prin dehidrogenarea *n*-butanului. Acestea se trec la 675°, peste un catalizator de trioxid de crom pe suport de oxid de aluminiu. Alt procedeu folosește direct fracțiunea butan-butene din gazele de cracare ale petrolului. Aceasta se trece, amestecată cu un mare exces de aburi (pentru a evita formarea cocsului) peste un catalizator de Fe₂O₃, CuO și K₂O pe un suport de MgO, la cca. 700°. Procesul fiind endoterm, gazele trebuie preîncălzite. În aceste condiții se dehidrogenează și *n*-butanul.

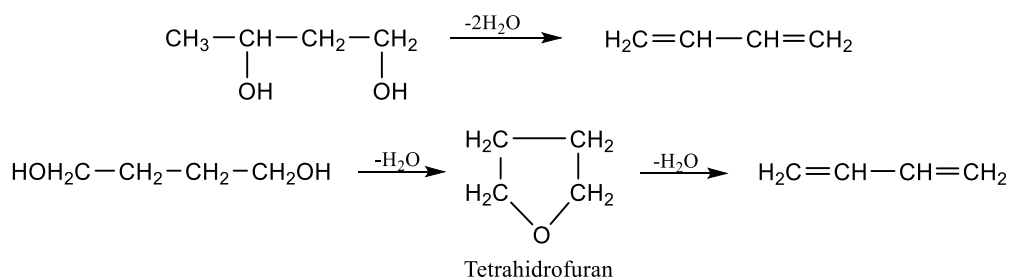
2. Butadiena este un produs normal de descompunere termică al hidrocarburilor la temperatură mai înaltă decât temperatura obișnuită de cracare industrială (piroliză, v. p. 407). De aceea gazele de cracare conțin întotdeauna butadienă în mici cantități. Unele hidrocarburi se descompun termic, cu randament mare, în butadienă. Un procedeu bun de laborator, pentru preparat butadienă, constă în conducerea ciclohexenei, în stare de vapori, peste un filament metalic încălzit la roșu printr-un curent electric (N. D. Zelinski):



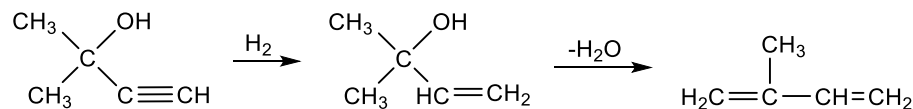
3. Un alt procedeu pentru obținerea butadienei constă în conducerea etanolului, în stare de vapori, la 400°, peste un catalizator compus în esență din oxid de zinc, cu diferite impurități servind ca activatori (S. V. Lebedev, 1927):



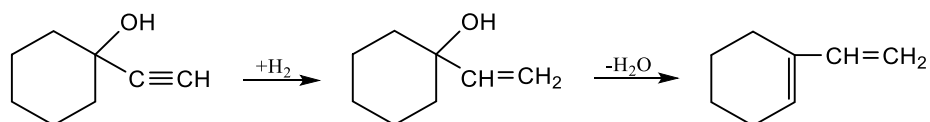
4. Alte procedee constau în eliminare de apă din 1,3-butandiol sau din 1,4-butandiol (p. 287), în stare de vapori, peste catalizatori conținând acid fosforic:



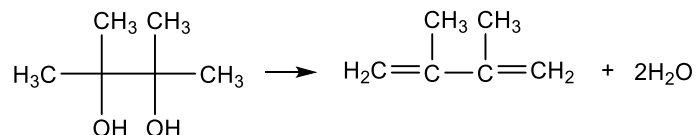
5. 2-Metilbutadiena sau izoprenul se obține mai greu decât butadiena. În industrie se aplică un procedeu de dehidrogenare a unui amestec de izopentan cu izopentenă și un altul bazat pe condensarea izobutenei cu formaldehidă (p. 688). Se mai poate obține izopren dintr-un alcool acetilenic (p. 290), care se hidrogenează parțial, apoi se deshidratează (A. E. Favorski):



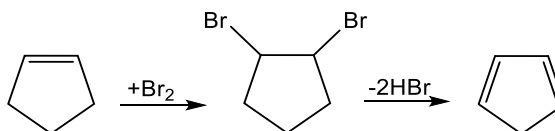
Metoda aceasta servește și pentru prepararea altor diene, de ex.:



6. 2,3-Dimetilbutadiena se obține din pinacol, prin deshidratare peste oxid de aluminiu, în cataliză heterogenă:



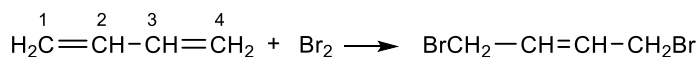
7. Ciclopentadiena ia naștere în multe reacții de piroliză, de ex. chiar în piroliza ciclopentenei, la 800°. De aceea apare în capul de distilare al gudroanelor de cărbune și în producții de piroliză ai petrolului. Sintetic se poate obține din 1,2-dibromciclopentan, prin eliminare de HBr cu baze (N. D. Zelinski):



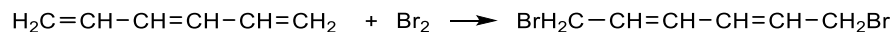
Proprietăți fizice. Butadiena este un gaz cu p. f. -4,7°; izoprenul fierbe la +34°, 2,3-dimetilbutadiena la 69,6° iar ciclopentadiena la 42,5°.

Influența reciprocă dintre cele două legături conjugate se manifestă în proprietățile fizice ale dienei, de exemplu în spectrul de absorbție în ultraviolet (v. vol. II, “Relații între spectrele electronice și structura compușilor organici”), în refracția luminii (produce o “exaltație” a refracției moleculare; v. p. 120) și în conținutul în energie al moleculei (produce o micșorare a conținutului în energie, deci o stabilizare a moleculei; v. p. 135). În sfârșit, prin conjugare se produce o modificare a distanțelor interatomice (p. 87).

Proprietăți chimice. Două duble legături conjugate se comportă, în unele din reacțiile lor de adiție, ca un sistem nesaturat unitar; adiția se face în pozițiile marginale 1,4, iar în pozițiile 2,3 apare o dublă legătură nouă, de ex.:



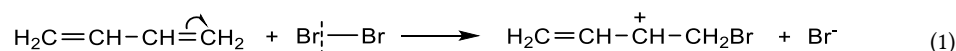
În mod similar se comportă și compușii cu mai multe duble legături conjugate, de ex. bexatriena, care adăunează brom în pozițiile 1,6 :



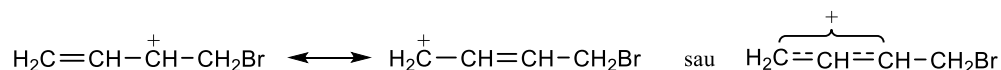
Reacțiile de acest fel au fost observate întâia oară de J. Thiele în 1899 (v. p. 73). Deși se cunosc și excepții (adică adății la o singură dublă legătură reacțiile de adăție la marginile sistemului de duble legături conjugate se întâlnesc în multe alte clase de compuși, în afară de diene, și s-au dovedit de o mare importanță în întreaga chimie organică. Vom examina câteva reacții de acest fel.

1. Prin *adăția bromului* la butadienă se formează, în afară de 1,4-dibrom- 2-butena formulată mai sus, și o cantitate mai mică de 3,4-dibrom-1-butenă, rezultată din adăția bromului la o singură dublă legătură. Adăția clorului la butadienă, în soluție de CS_2 , duce la produșii de adăție 1,2 și 1,4 în proporție aproximativ egală.

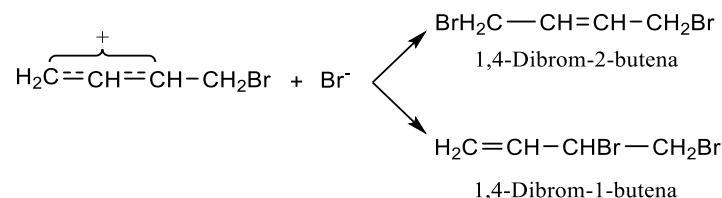
Mecanismul adăției bromului la butadienă poate fi înțeleș dacă se admite că reacția decurge în doi timpi, întocmai ca adăția bromului la o dublă legătură izolată (p. 199). În prima etapă se adăunează un ion de brom pozitiv la o margine a sistemului de duble legături conjugate (unde densitatea de electroni este maximă din cauza efectului de conjugare):



Carbocationul ce ia naștere astfel cuprinde un sistem de trei atomi, dintre care doi sunt dublu legați, iar al treilea are un orbital neocupat (un *cation alilic*). În acest cation, electronii π ai dublei legături tind să împlinescă lacuna de electroni de la C^+ , repartizându-se uniform într-un orbital molecular care acoperă toți cei trei atomi de carbon, ceea ce se poate formula în două moduri (v. p. 79):



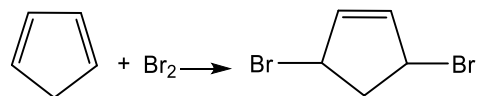
Ionul alilic este mai stabil, adică este mai sărac în energie, decât ionul ipotetic formulat în reacția 1 de mai sus. Ionul alilic reacționează apoi cu ionul de brom, fie în poziția 4, fie în 2 (nu însă în 3, căci în acest caz nu s-ar putea forma o dublă legătură):



1,4- și 3,4-Dibrombutenele izomere, menționate mai sus, se transformă ușor una în alta, până la atingerea unui echilibru. Amestecul în echilibru conține cca. 80% 1,4-dibrombutenă. Această reacție de izomerizare se produce prin disocierea unui ion Br^- ; ambii dibrom-derivați izomeri dau naștere aceluiași cation alilic, identic cu intermediarul din reacția de adăție inițială (v. “Transpoziții alilice”).

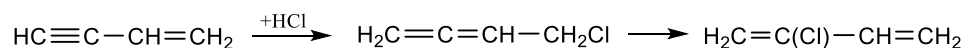
Din cauza acestei reacții de izomerizare nu se poate determina exact care dintre cele două dibrom-butene este produsul primar în reacția de adiție a bromului la butadienă.

La ciclopentadienă, adiția bromului are loc, după cele cunoscute până astăzi, numai în pozițiile 5,4 (Thiele) dând un *cis*-dibrom-derivat cristalizat, care se transformă la distilare în izomerul *trans* lichid (Whistell, 1950):

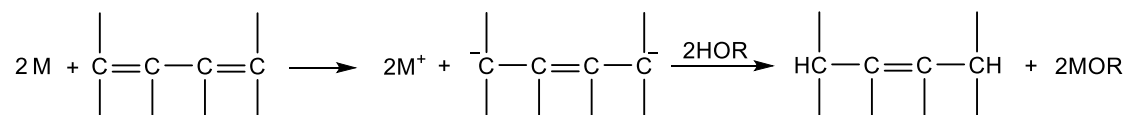


2. *Adiția acidului clorhidric* la butadienă, care se poate efectua în condiții în care cei doi produși rezultați, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ și $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, nu se izomerizează, a arătat că produsul de adiție 1,2 se formează în proporție de 75-80%, iar produsul 1,4 în proporție de 20-25%. Studiul acesta arată deci că, cel puțin în parte, adiția 1,4 este o reacție primară a butadienei.

Vinilacetilena adăunează primar acidul clorhidric în pozițiile 1,4, dând un derivat alenic; acesta se izomerizează sub acțiunea clorurii cuproase, trecând în cloropren (p. 289):

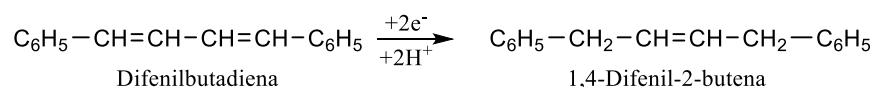


3. *Hidrogenarea dublelor legături conjugate*. Metoda de hidrogenare numită cu “hidrogen în stare născândă”, este de fapt o hidrogenare efectuată de un metal în prezența unui donor de protoni, apă, alcool sau acid: metalul cedează dienei (sau polienei) doi electroni. Prin aceasta iau naștere cationi metalici (care trec în soluție), iar diena (sau poliena) se transformă într-un dianion; acesta se combină cu doi protoni cedați de dizolvant (Ingold, 1929; Barton, 1954) (M = un metal monovalent):



Reacția este analoagă unei reduceri electrolitice la catod. Ea depinde de potențialul de oxidare a metalului și de polarizabilitatea (sau afinitatea pentru electroni a) dublelor legături. Afinitatea pentru electroni a alchenelor simple este prea mică, de aceea ele nu se hidrogenează nici chiar cu sodiu în prezență de alcooli (v. totuși unele excepții, p. 306). Conjugarea unei duble legături alchenice cu o grupă fenil (stiren) sau cu două grupe fenil (stilben) o polarizează suficient pentru a face posibilă hidrogenarea cu sodiu și alcool, nu însă cu metale cu potențial de oxidare mal scăzut, ca magneziul sau zincul.

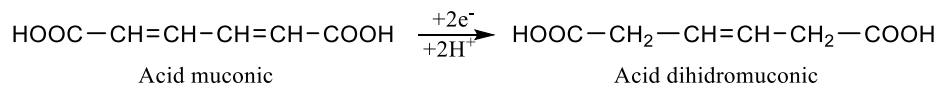
Polienele cu două grupe fenil marginale se hidrogenează ușor cu amalgam de sodiu în etanol:



În mod similar se hidrogenează, cu amalgam de sodiu și alcool, 1,6-difenil- hexatriena, 1,8-difeniloctatetraena și 1,10-difenildecapentaena, dând dihidroderivați cu atomi de hidrogen în

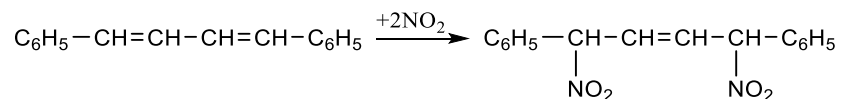
pozițiile 1,6, 1,8 și 1,10, adică la marginile sistemului conjugat, lângă grupele fenil (R. Kuhn, 1928).

De asemenea se hidrogenează ușor, cu amalgam de sodiu în soluție apoasă acizii carboxilici:



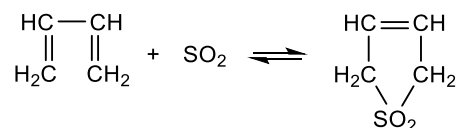
Compușii cu duble legături conjugate mai pot fi hidrogenați și cu hidrogen molecular, în cataliză heterogenă. În acest caz, adiția nu se produce la marginile sistemului conjugat, ci dublele legături se hidrogenează independent, succesiv sau simultan.

4. Difenilbutadiena (care adăunează bromul numai în poziția 1,2) dă cu hipoazotida un nitrozat, prin adiție 1,4:



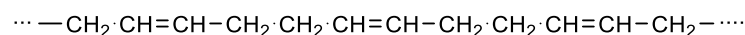
5. Radicalii liberi se adăunează la butadienă în pozițiile 1,4 (v. p. 385).

6. Butadiena și omologii ei se combină cu bioxidul de sulf, dând o sulfonă ciclică:



Reacția este reversibilă și poate servi pentru izolarea dienelor din amestecuri cu alte hidrocarburi. Sulfona butadienei (p. t. 65°) se descompune în componente la 125°.

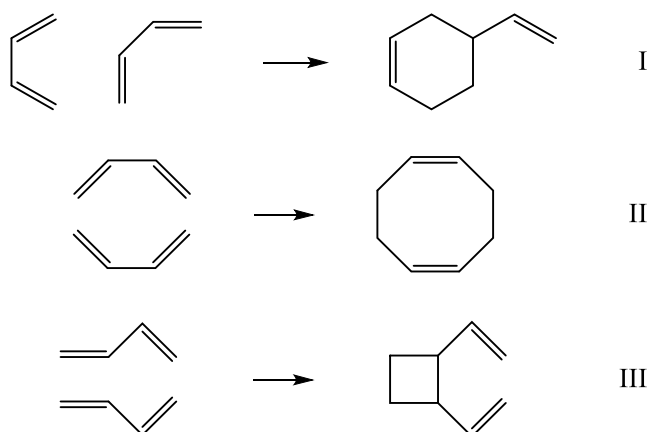
7. *Polimerizarea butadienei* prin lanțuri anionice (sub acțiunea sodiului metalic; v. p. 649) sau prin lanțuri radicalice (polimerizare în emulsie) decurge în esență prin adiții 1,4, ducând la macromolecule filiforme de tipul:



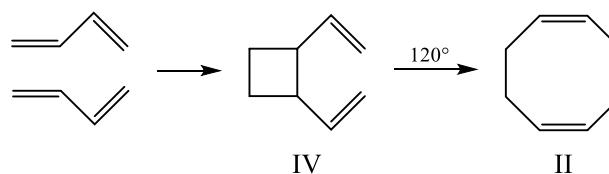
Diversele varietăți de cauciuc sintetic, obținute din butadienă, conțin macromolecule de acest tip. Cauciucul natural este polimerul macromolecular al izoprenului (vol. II, "Cauciucul").

Încălzită la 120°, în prezență de inhibitori ai polimerizării prin lanțuri radicalice, butadiena suferă dimerizare după un mecanism diferit. Produsul principal este vinilciclohexena (I) (S. V. Lebedev, 1935), ce ia naștere printr-o sinteză dien (v. mai departe). Alături de aceasta se formează, în proporție mai mică (15%) *cis-cis*-1,5-ciclooctadienă (II)

(K. Ziegler, 1950) și, într-o proporție și mai mică (5%), *trans*-divinilciclobutan (III) (H. W. B. Reed, 1954):

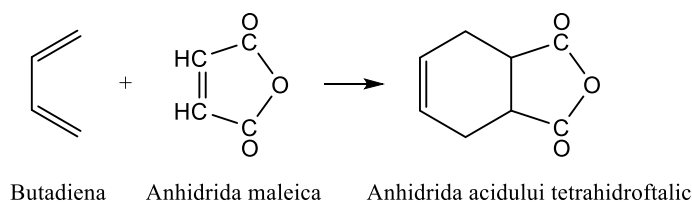


S-a dovedit că II ia naștere printr-o cicloadiție [2+2] analoagă aceleia prin care se formează III (v. p. 234), dar ducând la *cis*-divinilciclobutan (IV). Compusul acesta, încălzit la 120°, se transformă spontan, printr-o transpoziție Cope (p. 300), în II (E. Vogel, 1958):

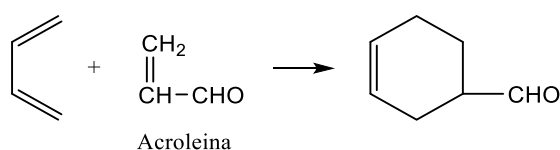


Sinteze dien. O remarcabilă clasă de reacții de adiție în pozițiile 1,4 este cunoscută sub numele de “sinteze dien” (O. Diels, K. Alder, 1928). În aceste reacții, o dienă se unește cu un compus conținând o dublă legătură reactivă, o “filodienă”. Se închide, prin adiție 1,4, un ciclu de șase atomi, cu o dublă legătură în pozițiile 2,3 ale dienei inițiale. Sinteza dien este deci o cicloadiție [4+2] (v. p. 167). Reacția are loc fără catalizatori, prin simpla încălzire a dienei cu filodiena, de obicei la cca. 100-120°. Prin nenumăratele ei variante, sinteza dien a devenit o metodă sintetică extrem de prețioasă.

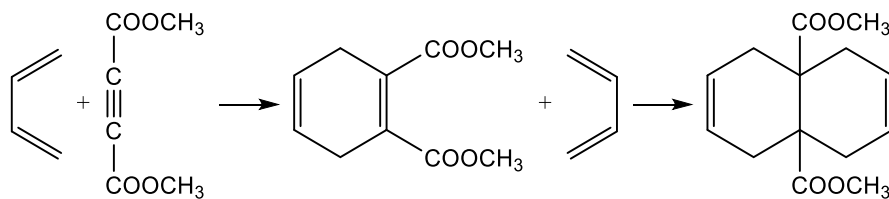
O filodienă mult utilizată este anhidrida acidului maleic, care reacționează cu cele mai diverse diene:



Alte filodiene sunt acroleina, acidul acrilic, esterii și nitrilul acestui acid, chinonele, etc.

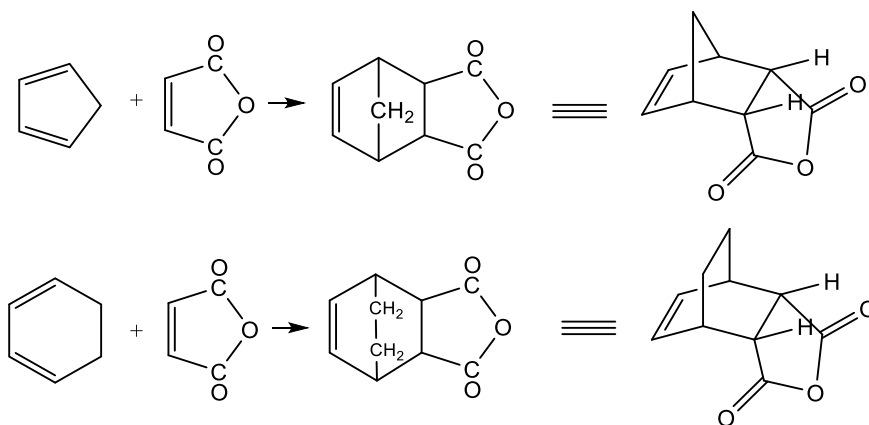


Esterii acidului acetilen-dicarboxilic reacționează cu o moleculă de butadienă sau, la încălzire mai lungă, cu două molecule:

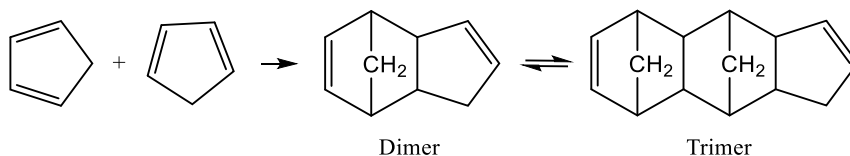


Alchenele simple pot de asemenea servi ca filodiene, dar randamentele sunt mai mici și temperaturile de lucru mai ridicate.

Drept diene pot funcționa derivați ai butadienei substituiți cu grupe metil, fenil, clor etc. în modul cel mai variat. Ciclopentadiena și ciclohexadiena iau ușor parte la sinteze dien, dând naștere unor sisteme ciclice cu punte, care prin această metodă au devenit ușor accesibile. Cu anhidridă maleică reacțiile decurg astfel:

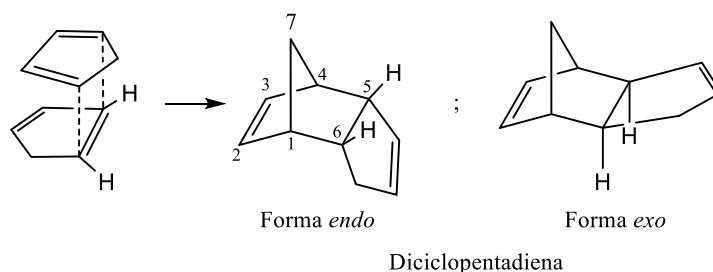


Sinteza dien este o reacție stereoselectivă, adică o reacție în care se formează un singur izomer dintre toți cei posibili¹. Ca exemplu vom discuta *polimerizarea ciclopentadienei*, o reacție care are loc spontan, la rece, în câteva ore sau zile și dă naștere unui dimer, alături de cantități mai mici și descrescânde de trimer, tetramer și pentamer. Reacția este reversibilă, căci prin distilare (la cca. 160°) dimerul se retransformă în monomer. Polimerizarea ciclopentadienei decurge după schema dien:



¹ *Stereospecifică* este reacția în care stereoizomerii unei substanțe dau produși diferiți stereochemic (v. p. 285). Orice proces *stereospecific* este *stereoselectiv* dar nu și invers.

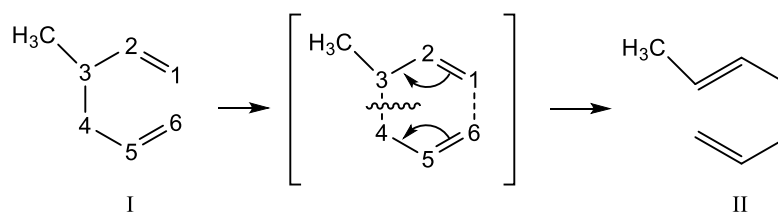
Diciclopentadiena există în două forme stereoizomere: forma *endo* (p.t. 32°) și forma *exo* (lichidă). Forma *endo* este aceea care ia naștere direct la polimerizarea ciclopentadienei. Forma *exo* provine din forma *endo*¹, prin încălzire la 100° sau se formează și direct din ciclopentadienă, dacă polimerizarea se efectuează la această temperatură:



În producții sintezelor dien (“aducți” dien), substituenții dienei și ai filodienei rețin configurațiile lor relative. O regulă empirică statuează că, în starea de tranziție, diena și filodiena adoptă poziții reciproce astfel încât să aibă loc o “acumulare maximă a nesaturării” (regula adiției *endo* a lui Alder). Această regulă are însă o valoare limitată.

Hidrocarburi cu duble legături izolate. Aceste hidrocarburi conțin duble legături separate printr-o catenă saturată formată din unul sau mai mulți atomi de carbon. Influența reciprocă a dublelor legături este neglijabilă. Metodele de obținere și reacțiile acestor compuși sunt întru totul asemănătoare celor ale alchenelor simple.

O reacție ieșită din comun, cunoscută sub numele de *transpoziție Cope*, se întâlnește însă la dienele cu duble legături în poziția 1,5. S-a observat că derivații substituiți ai dialilului (1,5-hexadiena; III) schimbă prin încălzire poziția substituentului (A. C. Cope, 1940). Astfel, 3-metil-1,5-hexadiena (I) se transformă la 300° în 1,5-heptadienă (II):



Această reacție constă (cel puțin formal) în unirea atomilor de carbon din pozițiile 1 și 6, ruperea legăturii 3,4 și migrarea dublelor legături în sensul arătat de săgeți.

¹ În izomerul *endo* substituentul este orientat spre interiorul cuștii formate de ciclul de bază (atomii de carbon C1-C6 în exemplul menționat), respectiv opus punții, iar izomerul *exo* în exteriorul cuștii, respectiv de aceeași parte cu puntea (v. și p. 479).

Transpoziția Cope este un exemplu de *reacție sigmatropică*. În acest tip de reacții, o legătură simplă, or (în exemplul de mai jos, legătura C-R), migrează de-a lungul unui sistem de duble legături:

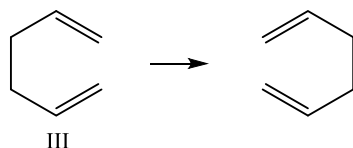


În transpoziția Cope, legătura σ 3,4 (v. numerotarea din formula I) se regăsește la sfârșitul reacției în poziția 1,6, ca și cum ar avea loc o migrare concomitentă de-a lungul a două sisteme de legături duble.

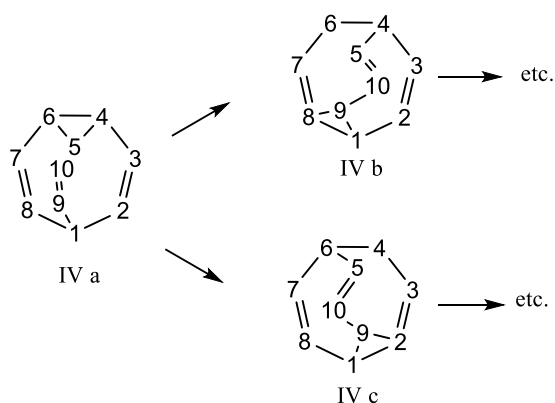
Transpoziția Cope este o reacție permisă de regulile de selecție Woodward-Hoffmann, care sunt descrise în vol. II.

Se cunosc nenumărate exemple de transpoziție Cope la compuși în care sistemul dialilic poartă substituenții cei mai variați sau este inclus într-un ciclu.

Un caz aparte se întâlnește la compușii la care produsul de reacție al transpoziției Cope și materia primă au aceeași structură (*transpoziție Cope degenerată*). Cel mai simplu exemplu este chiar dialilul:



Un exemplu deosebit de interesant de transpoziție Cope degenerată II prezintă *bulvalena* (IV). S-a prevăzut (W. v. E. Doering, 1963) că în molecula acestei substanțe fiecare atom de carbon trebuie să se găsească pe rând în inelul ciclopropanic, la dubla legătură și la capul de punte¹, ca urmare a transpozițiilor Cope degenerate. Cu alte cuvinte, în anumite condiții de temperatură în care transpoziția Cope este suficient de rapidă, moleculele acestei substanțe trebuie să aibă o *structură fluctuantă*.



Comportarea bulvalenei, sintetizată curând după aceea pe cale fotochimică (G. Schroder, 1963), iar mai târziu printr-o sinteză în mai multe etape (W. v. E. Doering, 1967), corespunde întru totul acestor previziuni. Cercetarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară la diferite temperaturi a arătat că la -85° structura bulvalenei este „înghețată”; în spectru (fig. 55a) există două semnale, unul corespunzând la 6 protoni olefinici și altul la 4 protoni alifatici (3 din inelul ciclopropanic și unul la capul de punte). La $+120^\circ$ se obține însă un singur semnal (fig. 55b) prin

¹ De ex. Atomul de carbon nr. 6 în IVa, IVb și respectiv IVc.

echivalarea tuturor protonilor din moleculă datorită transpozițiilor degenerate rapide care au loc la această temperatură. În aceste condiții, molecula bulvalenei poate fi descrisă ca fiind formată din 10 grupe CH între ai căror atomi de carbon, aflați aproximativ pe o sferă, se formează și se desfac încontinuu legături.

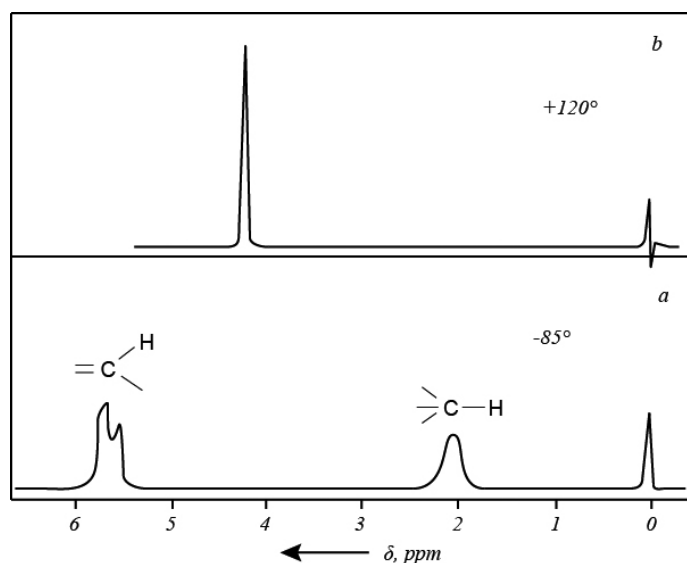


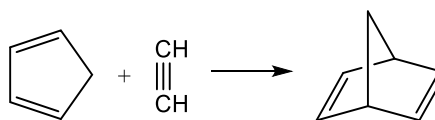
Fig. 55. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al bulvalenei la -85° și la $+120^{\circ}$. (Semnalul de la $\delta = 0$ se datorește standardului intern, tetrametilsilanul.)

Poliene ciclice. În seria ciclohexanului sunt posibile două diene și o trienă, toate cunoscute:

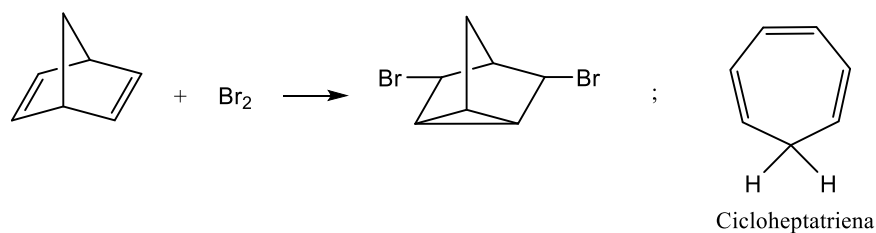


În timp ce dienele ciclohexanului sunt substanțe nesaturate, așa cum se prevede pe baza formulelor lor, *ciclohexatriena* sau *benzenul* se distinge prin proprietăți chimice cu totul neașteptate. Din cauza importanței teoretice și practice excepționale a benzenului pentru întreaga chimie organică se acordă structurii benzenului un capitol special. Celelalte poliene ciclice nu pot fi discutate cu folos decât împreună cu benzenul (p. 312).

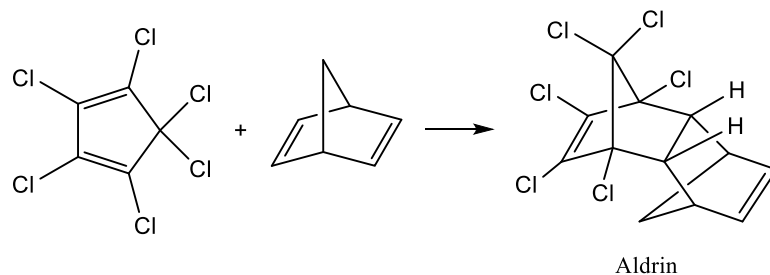
Diene policiclice cu punte. *Biciclo[2,2,1]heptadiena* sau *norbonadiena* se obține prin sinteză dien din ciclopentadienă și acetilenă, sub presiune, la cca. 350° :



Bicicloheptadiena este un lichid cu p.f. 89° . Prin hidrogenare catalitică se saturează întâi o dublă legătură obținându-se bicicloheptena (norbonena; v. p. 246) și apoi ambele, obținându-se bicicloheptanul (norbornanul; p. 245). Din cauza apropierii în spațiu a celor două duble legături, ele se influențează, în unele reacții, în mod neobișnuit, dând compuși triciclici. Astfel prin adiția bromului se formează dibrom-nortriclen alături de alți compuși (S. Winstein, 1956):



Prin încălzire la 400°, bicicloheptadiena suferă izomerizare la *cicloheptatrienă* (tropilidenă). Dublele legături din bicicloheptadienă sunt reactive. Cu hexaclorciclopentadienă (obținută prin clorurarea totală a ciclopentadienei sau a pentanului) ea reacționează după schema dien, dând un aduct cu proprietățile unui puternic insecticid, numit *aldrin*:

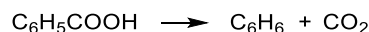


VI. STRUCTURA BENZENULUI ȘI STAREA AROMATICĂ

Istoric. La epoca apariției teoriei structurii (1855-1865) s-a introdus obiceiul de a împărți combinațiile organice în două clase: *alifatic*e (sau grase) și *aromatic*e. Printre cele dintâi se numără grăsimile; numele celor din urmă se datorește atât mirosului caracteristic al unor reprezentanți mai cunoscuți ai clasei (de ex. benzaldehida sau uleiul de migdale amare v. p. 7) cât și faptului că multe din ele se extrăgeau din materiale naturale plăcut parfumate (uleiuri eterice, rășini și balsamuri vegetale).

Întâi a fost lămurită structura combinațiilor alifatic, după cum s-a arătat înainte (p. 10). Combinațiile aromatice se deosebesc de cele alifatic prin conținutul lor procentual mai scăzut în hidrogen, respectiv mai mare în carbon. Deși se observase, și în seria aromatică, existența de serii omoloage și de grupe funcționale, la fel ca în seria alifatică, formulele compușilor aromatici nu puteau fi deduse în mod simplu din a metanului, ca ale compușilor alifatici, iar prin reacții de degradare ale moleculelor (de ex. oxidări urmate de decarboxilări etc.) nu se putea ajunge niciodată la substanțe cu molecule conținând mai puțin decât șase atomi de carbon. S-a conchis de aici că toți compușii aromatici au un miez comun, bogat în carbon. Acesta a fost numit *nucleul aromatic*.

Cel mai simplu compus aromatic, *benzenul*, cu formula moleculară C_6H_6 , a fost descoperit de Faraday, în 1825, într-un lichid ce se depune din gazul de luminat, la comprimare. Mai târziu s-a observat că benzenul se formează la decarboxilarea acidului benzoic (prin distilare uscată cu calce sodată). Acidul benzoic, la rândul său, se obținea dintr-o rășină extrasă din arborele *Styrax benzoin*, numită benzoe sau smirnă (Mitscherlich, 1834):

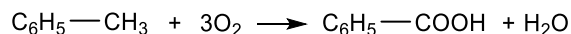


Timp de câțiva ani, aceasta a fost singura metodă de preparare a benzenului. În gudroanele cărbunilor fosili, benzenul a fost descoperit de A. W. Hofmann, în 1845, devenind astfel un produs ușor accesibil.

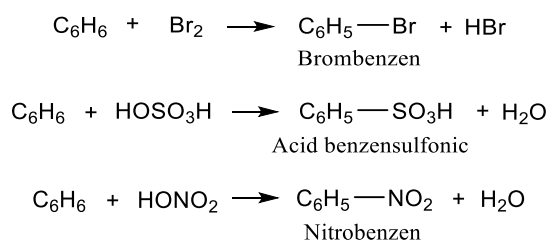
Metilbenzenul sau *toluenul*, $C_6H_5CH_3$, a fost izolat întâi dintr-o rășină vegetală sud-americană, balsamul de Tolu, iar apoi din gudroane.

Proprietățile benzenului (caracterul aromatic). 1. Formula moleculară C_6H_6 , săracă în hidrogen, sugerează că benzenul are un caracter nesaturat (hidrocarbura saturată cu șase atomi de carbon are formula C_6H_{12}). Comportarea benzenului este însă mai degrabă aceea a unui compus saturat. Față de soluția alcalină de permanganat, un reactiv specific al dublei legături, benzenul este complet rezistent. Numai soluția acidă de permanganat oxidează încet benzenul. Nici apa de brom, un alt reactiv specific al dublei legături alchenice, nu reacționează cu benzenul.

Toluenul și alți derivați ai benzenului cu catene laterale saturate sunt oxidați de către permanganat la aceste catene; nucleul benzenic rămâne însă neatins. Din toluen se formează astfel acid benzoic:



2. Acizii clorhidric și bromhidric nu reacționează cu benzenul. Halogenii însă, și la fel acidul sulfuric și acidul azotic, în loc de reacții de adiție, dau ușor și cu randamente mari *reacții de substituție*:

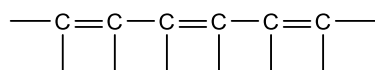


Aceste reacții de substituție și altele de același fel sunt proprietatea chimică cea mai caracteristică a compușilor aromatici.

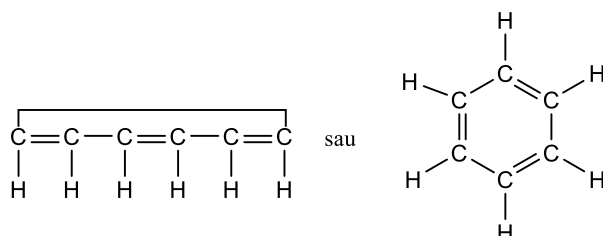
3. Compușii hidroxicilici aromatici (fenolii) sunt mai acizi decât compușii hidroxicilici alifatici (alcoolii). La fel, acizii aromatici sunt puțin mai tari decât acizii alifatici. Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât aminele alifactice. Nucleul benzenic are deci o *influență acidifiantă* asupra grupelor funcționale.

4. Caracteristică este, în sfârșit, marea *stabilitate termică* a compușilor aromatici. Benzenul poate fi încălzit scurtă vreme la 900°, fără a se descompune.

Formula lui Kekulé. Prima formulă de structură a benzenului a fost propusă de Kekulé în 1865. Pornind de la formula moleculară, C_6H_6 , și de la principiul că hidrogenul este monovalent și carbonul tetravalent, cei șase atomi de carbon se pot scrie sub forma unei catene, uniți doi câte doi prin duble legături:



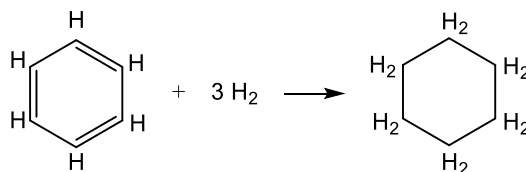
Din cele opt valențe rămase, șase au fost atribuite celor șase atomi de hidrogen, iar două unite între ele, ajungându-se astfel la prima formulă ciclică:



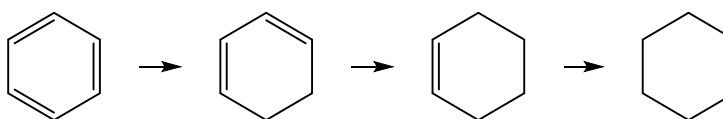
Încă de la început a fost clar că formula lui Kekulé este imperfectă și nu reprezintă decât aproximativ proprietățile benzenului. În anii care au urmat după apariția formulei lui Kekulé au fost propuse alte formule, majoritatea posedând legături transversale sau dirijate de la atomii de carboni periferici spre centru (v. p. 76 și nota de la p. 324). Aceste formule nu mai au astăzi decât un interes istoric. Formula lui Kekulé s-a dovedit a fi o aproximație destul de bună căci, grație ei, a fost posibilă dezvoltarea uriașă, într-un timp scurt, a chimiei aromatice și crearea unei mari industrii chimice.

O primă obiecție împotriva formulei lui Kekulé este neconcordanța ei cu caracterul saturat al benzenului. O combinație cu o asemenea structură (de ciclohexatrienă) ar trebui să fie nesaturată și să se polimerizeze ușor, prin analogie cu ciclopentadiena și 1,3-ciclohexadiena. Benzenul nu se polimerizează și, după cum s-a mai spus, nu dă reacțiile analitice tipice ale compușilor nesaturați. Totuși nesaturarea benzenului nu este complet suprimată, ci numai atenuată.

Reacții de adiție ale benzenului. 1. Benzenul adăunează șase atomi de hidrogen în prezența catalizatorilor de hidrogenare, dând ciclohexan:



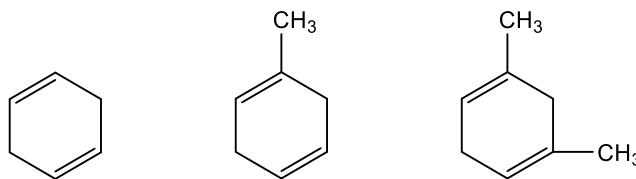
S-au făcut încercări de a efectua reacția aceasta în etape, adică de a adăuna întâi doi atomi de hidrogen spre a obține ciclohexadienă, apoi alți doi spre a obține ciclohexenă și în sfârșit încă doi, spre a obține ciclohexan:



Dacă se întrerupe reacția înainte de sfârșit, amestecul conține numai benzen și ciclohexan. Cei doi intermediari, ciclohexadiena și ciclohexenă, nu pot fi izolați, fiindcă ei se hidrogenează cu viteză mult mai mare decât benzenul. (Ciclohexena se hidrogenează repede, peste un catalizator de nichel, la 80°; peste același catalizator, hidrogenarea benzenului nu are loc decât la 180°. La această temperatură, cele două alchene se hidrogenează extrem de repede.) Cu alte cuvinte, hidrogenarea primei legături a benzenului decurge mult mai încet decât a celorlalte două.

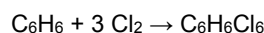
Hidrogenarea cu metale și donori de protoni. Se știe că alchenele simple nu pot fi hidrogenate prin această metodă, care este însă aplicabilă la polienele aciclice. De asemenea, după cum se știe de mult, naftalina și antracenu se hidrogenează ușor cu sodiu și alcool. La benzen reacția aceasta reușește numai în anumite condiții.

Benzenul poate fi hidrogenat parțial cu o soluție de Na metalic în NH₃ lichid, căreia i se adaugă CH₃OH ca donor de proton (A. J. Birch, 1940). Metoda aceasta este utilizată preparativ. Din benzen se obține 1,4-dihidrobenzenul (1,4-ciclohexadiena); din toluen și din 1,3-di-metilbenzen se obțin dihidro-derivați analogi:

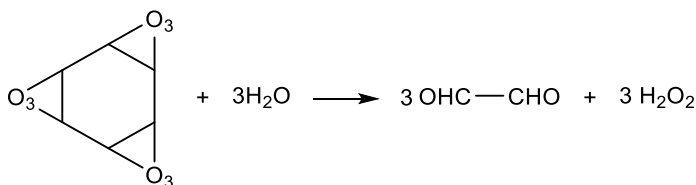


În condițiile acestei reacții se pot hidrogena, deși greu, chiar duble legături izolate, de ex. 1-hexena la *n*-hexan. La hidrogenarea benzenului se formează în proporție mică, alături de 1,4-ciclohexadienă, ciclohexenă și puțin ciclohexan. În loc de sodiu se utilizează pentru hidrogenări de acest fel și litiul. Altă metodă utilizează litiu în amine alifatică ca etilamina.

2. Clorul și bromul se adăunează la dublele legături ale benzenului, sub influența luminii directe a soarelui, și dau hexaclor- și hexabromciclohexan (Faraday, 1826):

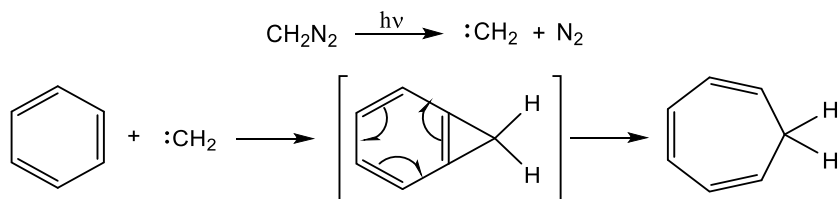


3. Cu ozonul benzenul dă o triozonidă foarte explozivă, care se descompune cu apă în trei molecule de glioxal:

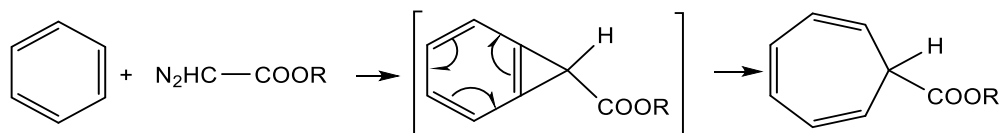


4. Diazo-derivații alifatici reacționează cu o singură dublă legătură a benzenului. Diazometanul se descompune sub acțiunea luminii, dând o *carbenă*, :CH₂, foarte reactivă

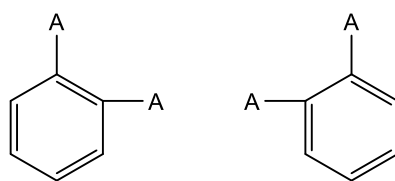
(v. "Carbenele"), care se adăunează imediat la benzen. Compusul biciclic, format primar, nu poate fi izolat, obținându-se direct cicloheptatriena (W. von E. Doering, 1954):



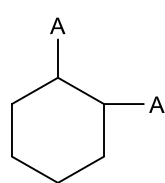
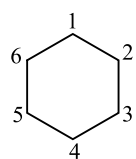
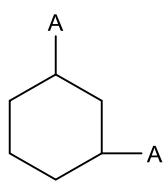
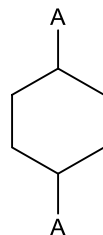
În mod similar reacționează esterul diazoacetic dând esterul acidului cicloheptatrien-carboxilic formulat mai jos (alături de izomeri ai acestuia cu dubbele legături în alte poziții) (E. Buchner, 1903):



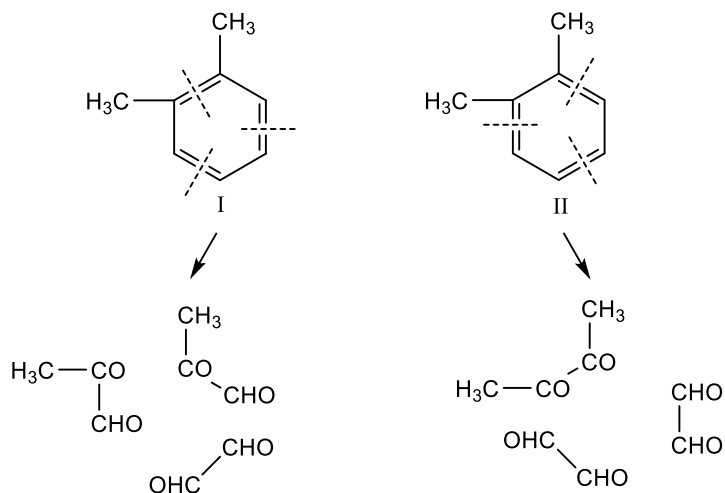
Echivalența legăturilor C-C în benzen. 1. S-a observat încă de mult (Ladenburg, 1869) că formula lui Kekulé prevede, la derivații disubstituiți ai benzenului, existența unor izomeri care nu au fost găsiți în realitate. Așa de ex. următoarele două formule:



conținând doi substituenți învecinați (în poziția 1,2 sau *orto*) ar trebui să reprezinte doi compuși deosebiți, în realitate nu s-a observat niciodată o asemenea izomerie. Din examinarea a numeroase fapte experimentale se poate trage cu certitudine concluzia că cele două poziții adiacente în benzen, pozițiile 1,2 și 1,6, sunt echivalente între ele. În mod similar, experiența arată că pozițiile 1,3 și 1,5 sunt echivalente. În consecință nu pot exista decât trei derivați disubstituiți izomeri ai benzenului, care se desemnează în nomenclatura curentă prin prefixele *orto*, *meta* și *para* (fără să fie nevoie să se creeze un nume special pentru pozițiile 1,2, față de 1,6 sau 1,3 față de 1,5):

*orto**meta**para*

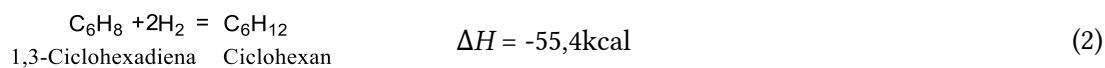
2. Ozonizarea *orto*-dimetilbenzenului (*orto*-xilenul) duce la rezultate similare. Dacă formula lui Kekulé ar fi corectă, *orto*-xilenul ar trebui să aibă fie structura I, fie structura II. Din I ar trebui să rezulte două molecule de metil-glioxal și una de glioxal; din II ar trebui să rezulte două molecule de glioxal și una de diacetil:



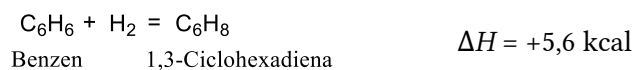
În realitate se obțin toți cei trei produși de oxidare, glioxal, metilglioxal și diacetil (A. Levine și A. Cole, 1932), în raport molecular exact de 3:2:1 (J. P. Wibaut, 1941). *orto*-Xilenul se comportă deci ca și cum ar fi un amestec de I și II, în părți egale, sau mai corect, ca și cum cele șase legături C-C din ciclu ar reacționa la fel de ușor cu ozonul.

Cercetarea chimică duce la concluzia că *cele șase legături C-C din inelul benzenic sunt echivalente*. La aceeași concluzie duce și cercetarea fizică.

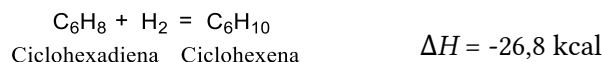
Energetica moleculei de benzen. Căldura de hidrogenare a primei duble legături din molecula benzenului nu poate fi măsurată direct. Dar ea se află ușor, prin aplicarea legii lui Hess, din următoarele determinări exacte de călduri de reacție (G. B. Kistiakovski; v. p. 136):



Adunând ecuația 2 inversată cu ecuația 3, se ajunge (prin metoda expusă la p. 132) la:



La fel se află căldura de reacție a hidrogenării celei de-a doua duble legături a benzenului, adunând ecuația 1 inversată cu ecuația 2:

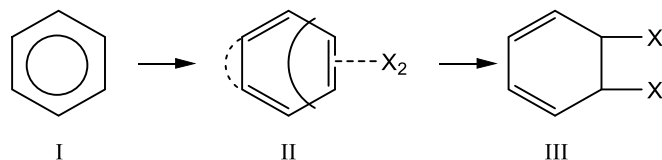


După cum se vede, în timp ce hidrogenarea unei duble legături izolate (ciclohexena) și a unei duble legături făcând parte dintr-un sistem conjugat deschis (1,3-ciclohexadiena) decurge cu degajare mare de energie, hidrogenarea primei duble legături din molecula benzenului nu numai că nu este însoțită de degajare de energie, ci necesită un consum de 5,6 kcal/mol. Se deduce de aici că starea electronilor π , în inelul benzenic, este o stare de o deosebită stabilitate, datorită conjugării de un tip special a legăturilor acestui inel (p. 78).

Măsura stabilității produsă de conjugare este *energia de conjugare*. S-au arătat în alt loc metodele experimentale prin care se determină energia de conjugare a benzenului (p. 135). Amintim că energia de conjugare poate fi calculată și prin procedeele de aproximație mecanic cuantică. Toate metodele conduc, pentru energia de conjugare a benzenului, la aceeași valoare de cca. 36 kcal/mol. Energia aceasta reprezintă diferența între energia moleculei de benzen și energia unei molecule ipotetice în care cele trei legături ar avea aceeași energie ca în ciclohexenă.

Ori de câte ori un sistem chimic poate suferi o transformare în care se formează un nucleu aromatic, această transformare (*aromatizare*) se va produce spontan, cu degajare de energie. Aromatizarea este forța motoare a unui mare număr de reacții organice. Un frumos exemplu este transformarea cantitativă ireversibilă (disproporționarea) pe care o suferă ciclohexena, în contact cu un catalizator de platină (v. p. 135).

Când un compus aromatic suferă o reacție în care starea aromatică este desființată, se consumă energie. Să considerăm reacția de adiție (schematizată) a unui reactant X_2 la un compus aromatic. În momentul când X_2 se apropie de nucleul aromatic (I), doi atomi C trebuie să dispună de cei doi electroni π ai lor pentru a putea reacționa; aceasta provoacă localizarea, sub formă de duble legături, și a celorlalți patru electroni π , ca în II:



Compusul III conține un sistem (conjugat deschis, cu energie de conjugare mică. În ipoteza plauzibilă că energia de conjugare a acestui sistem este egală cu a butadienei (cca. 3 kcal; v. p. 137), energia necesară pentru a ajunge de la I la III va fi cel puțin egală cu diferența dintre cele două energii de conjugare: $36 - 3 = \text{cca. } 33 \text{ kcal/mol}$. Această energie este furnizată de reacția dintre X_2 și nucleul aromatic.

Dintre numeroșii reactanți ce se adăunează la dubla legătură alchenică, majoritatea nu pot însă furniza energia necesară pentru localizarea dublelor legături. De aceea nu se adăunează la

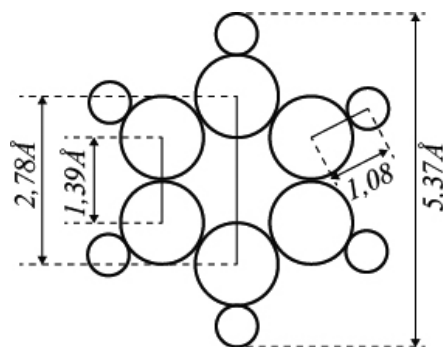


Fig. 56. Geometria moleculei benzenului.

X a benzenului cristalizat și prin metoda difracției electronilor, aplicată la benzen în stare gazoasă, s-a stabilit că molecula are forma unui *hexagon regulat și plan*. Distanțele între atomii de carbon sunt de 1,39 Å și egale între ele (fig. 56). La omologii și derivații benzenului, cum sunt hexametilbenzenul, resorcina și mulți alții, distanțele dintre atomii de carbon ai nucleului benzenic sunt invariabil de 1,39 Å. Configurația plană a nucleului benzenic este dovedită și prin momentele electrice ale derivaților disubstituiți (p. 110). Studiul spectrului în infraroșu al benzenului și al deuterio-benzenului a condus la identificarea tuturor tranzițiilor vibratorii, confirmând structura regulată și plană a moleculei (Ingold, 1938).

Distanța de 1,39 Å reprezintă aproximativ lungimea unei legături 50% dublă, 50% simplă (p. 87). Este de remarcat că această distanță este sensibil mai mică decât media aritmetică dintre legătura simplă (1,54 Å) și legătura dublă (1,33 Å), în concordanță cu faptul că molecula este stabilizată prin conjugare. Configurația plană a moleculei este de asemenea un efect al conjugării. Unghiul de 120° este, pe de o parte, unghiul intern al hexagonului regulat, pe de alta este unghiul de valență al carbonului cu hibridizare sp^2 (p. 71). Ciclul benzenului este deci fără tensiune.

Rezultatele acestea ale măsurărilor fizice confirmă întru totul concluziile fizicii teoretice discutate în alt loc (p. 75), potrivit cărora cei șase orbitali p , de la fiecare atom de carbon, ocupați fiecare cu câte un electron π , se contopesc în orbitali moleculari extinși. Prin această *delocalizare* a electronilor, sistemul este considerabil stabilizat și cele șase legături C-C devin echivalente. Energiile de conjugare (rezonanță) și frecvențele spectrului în ultraviolet, calculate prin metodele mecanicii cuantice, coincid surprinzător de bine (ținând seama de simplificările introduse) cu rezultatele experimentale.

Formule. Ori de câte ori se urmărește numai reprezentarea sumară a structurii unei molecule aromatice (de ex. pentru a indica poziția substituenților) se recomandă utilizarea formulei Kekulé. Pentru o precizare mai bună a repartției electronilor este uneori preferabilă formularea prin structuri limită (**Ia** și **Ib**) sau prin hexagoane din linii pline și linii punctate (**II**),

nucleul aromatic decât reactanții excepțional de bogați în energie: atomi liberi la adiția clorului și bromului, atomi liberi chimiosorbiți pe un catalizator heterogen la adiția hidrogenului, o carbenă la reacția cu ester diazoacetic, sau ozonul, care posedă aproape energia unui atom liber.

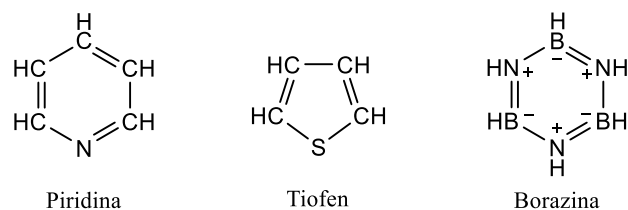
Reacțiile de substituție sunt atât de favorizate în seria aromatică fiindcă au loc printr-un mecanism ce nu necesită o cheltuială de energie atât de mare, ca în cazul adiției (v. p. 334).

Geometria moleculei benzenului. Prin analiza cu raze

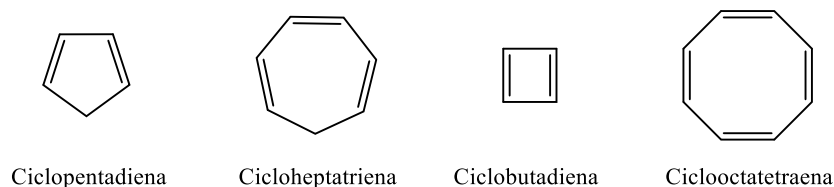
analoage cu formulele folosite pentru reprezentarea altor sisteme conjugate. Echivalente cu acestea sunt formulele cu cerc înscris (**III**), care se bucură de o largă răspândire în anii din urmă (v. p. 317).



Condițiile structurale ale stării aromatice. Benzenul este cel mai simplu și cel mai bine studiat sistem aromatic, dar nicidecum singurul. Reprezentanți cu caracter aromatic se întâlnesc în toate clasele de compuși ciclici. Au caracter aromatic, mai mult sau mai puțin asemănător benzenului, nu numai câțiva compuși nesaturați carbociclici, dar și o serie nesfârșită de compuși heterociclici, printre care vom menționa numai piridina și tiofenul. Chiar și unii compuși anorganici, cum este borazina numită și “benzenul anorganic” (izoelectronică cu benzenul), se caracterizează printr-o stabilitate deosebită. Se poate deci vorbi de o stare specială a sistemelor ciclice, *starea aromatică*. Se pune întrebarea firească: ce condiții structurale trebuie să îndeplinească un compus spre a avea un caracter aromatic?



Conform teoriilor clasice ale chimiei, în special conform teoriei conjugării a lui Thiele (p. 73), un compus aromatic ar putea fi definit ca un sistem polienic, ciclic, cu conjugare neîntreruptă. Potrivit acestei concepții, ciclopentadiena și cicloheptatriena nu trebuie să posede, iar ciclobutadiena și ciclooctatetraena ar trebui să posede caracter aromatic.



Această prevedere se verifică în ceea ce privește primii doi compuși, nu însă ultimii. Ciclobutadiena și ciclooctatetraena sunt substanțe extrem de nesaturate, prima chiar atât de reactivă încât nu poate fi izolată decât în condiții speciale (p. 315).

Conjugarea continuă, într-un sistem ciclic, nu este deci o condiție suficientă pentru a determina caracterul aromatic. Încă din secolul trecut, E. Bamberger (1891) a semnalat importanța numărului șase, pentru apariția stării aromatice, postulând că starea aromatică este determinată de prezența, într-un ciclu, a șase “valențe potențiale”. Acestea erau reprezentate, în cazul benzenului, prin linii de valență emanând de la fiecare atom și dirijate spre interiorul inelului. La inelele de cinci atomi, de felul tiofenului, Bamberger admitea două legături potențiale la heteroatom. Tradusă în limbaj electronic, această teorie poate fi astfel formulată: starea aromatică este determinată de prezența unui *sextet aromatic* (R. Robinson, 1925), adică a șase electroni π într-un ciclu. Sextetul reprezintă o configurație de electroni deosebit de stabilă, comparabilă cu octetul gazelor inerte.

Teoria mecanicii cuantice a confirmat concepția despre sextetul aromatic, extinzând-o totodată. Prin calcule bazate pe teoria orbitalilor moleculari, s-a ajuns la concluzia că au energie de conjugare mare și prin urmare prezintă stabilitate aromatică sistemele polienice monociclice, care posedă un număr de $4n+2$ electroni π (n fiind = 0, 1, 2, 3 etc.) (E. Huckel, 1931). Potrivit acestei teorii, au deci caracter aromatic toate ciclurile cu 2, 6, 10, 14 etc. electroni π în sistemul conjugat. *Regula lui Huckel* s-a dovedit o călăuză prețioasă pentru prevederea și descoperirea de compuși aromatici noi.

Conform acestei teorii, ciclobutadiena și ciclooctatetraena nu au caracter aromatic, ceea ce, după cum se va arăta mai departe, este confirmat de experiență. În schimb teoria prevede, contrar tuturor concepțiilor clasice, caracter aromatic la anionul $C_5H_5^-$ și la cationul $C_7H_7^+$, care ambii posedă sextet de electroni. Descoperirea acestui ion din urmă și a compușilor metalici ai celui dintâi a confirmat utilitatea prevederilor teoriei cuantice pentru rezolvarea problemelor chimiei practice.

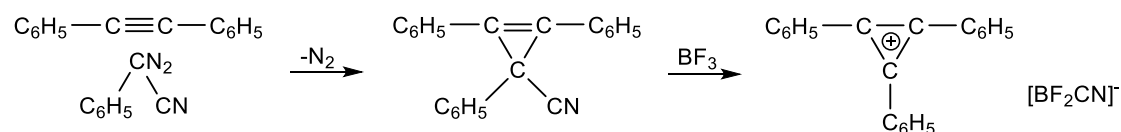
În cele ce urmează vom trece în revistă proprietățile principalelor sisteme polienice ciclice, dintre care unele posedă caracter aromatic iar altele nu, în conformitate cu regula lui Huckel.

Poliene ciclice, C_3 - C_{10} , aromatice și pseudoaromatice

Potrivit celor de mai sus, se numesc *aromatice* hidrocarburile (mono) ciclice, plane, cu atomi hibridizați trigonal (sp^2), conținând un număr de electroni π corespunzător regulii lui Huckel; se cuprind sub denumirea de hidrocarburi *pseudoaromatice* (sau *nebenzenoide*) sistemele ciclice nesaturate ce conțin un număr de electroni diferit de cel prevăzut de regula lui Huckel (adică $4n$ electroni π).

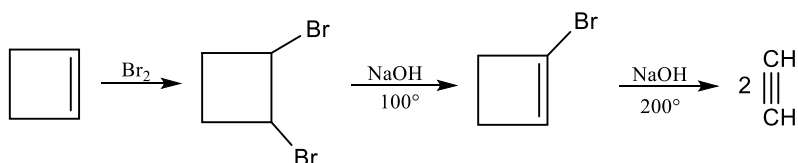
Ionul de ciclopropeniliu. Potrivit teoriei lui Hückel, un sistem polienic ciclic cu o singură dublă legătură ($n = 0$) (în care orbitalul de energie joasă al stării fundamentale este ocupat cu doi electroni) trebuie să prezinte stabilitate

aromatică. Verificarea experimentală a dovedit existența de săruri stabile ale ionului de trifenil-ciclopropeniliu. Calea sintetică urmată a fost următoarea (R. Breslow, 1958):



Ulterior s-au obținut asemenea săruri și ale ionului de ciclopropeniliu nesubstituit (R. Breslow, 1967).

Ciclobutadiena. R. Willstaetter (1905) a încercat cel dintâi să prepare ciclobutadiena, pentru a verifica teoria clasică a lui Thiele, care atribuia caracter aromatic acestui compus. Prin încălzirea 1,2-dibromciclobutanului cu NaOH conc. la 100° el a obținut 1-bromciclobutenă: la temperatură mai ridicată, acest compus se transformă parțial în acetilenă:



S-a crezut, fără să fie dovedit, că acetilena provine din ciclobutadiena formată intermediar.

Problema ciclobutadienei a fost redeschisă după descoperirea regulii lui Hückel, potrivit căreia ciclobutadiena nu are caracter aromatic. Calcule mecanic-cuantice au arătat că ciclobutadiena în starea fundamentală ar putea exista fie ca singlet (electroni cuplați), cu geometrie dreptunghiulară (formula I), fie în stare triplet (diradical; p. 364), în care caz molecula ar fi pătrată (formula II). Măsurători spectrale efectuate pe ciclobutadiena generată fotochimic (v. mai departe) arată că geometria moleculei este pătratică.

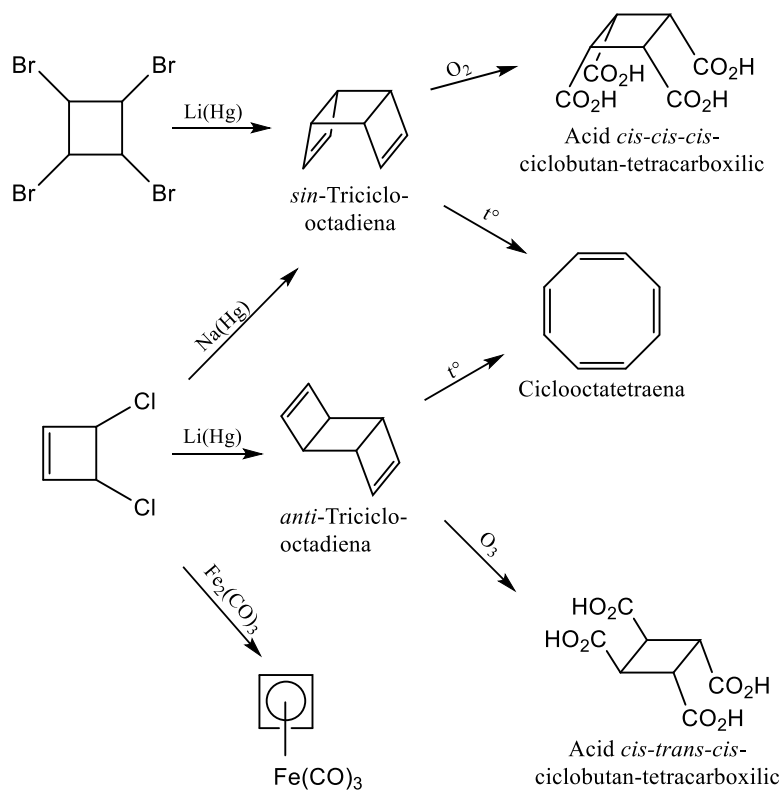


Din punct de vedere chimic, ciclobutadiena este o substanță extrem de reactivă (dă reacții de ciclodimerizare sau se comportă ca o dienă foarte reactivă). Din această cauză, încercările de a obține ciclobutadiena în stare liberă au condus la produșii ei de stabilizare.

La tratarea tetrabromciclobutanului sau *cis*-diclorciclobutenei cu metale, se obțin doi *dimeri stereoizomeri ai ciclobutadienei*. Din diclorciclobutenă și amalgam de litiu se formează izomerul *anti*, iar cu amalgam de sodiu se obține izomerul *sin*¹. În aceste condiții blânde de reacție, ciclobutadiena formată probabil intermediar se stabilizează prin dimerizare (sau, mai corect, prin ciclodimerizare, v. p. 234) (Nenițescu, M. Avram, E. Marica, 1957) (v. schema de reacții, p. 314).

¹ Termenii *sin* și *anti* se folosesc în unele cazuri pentru a defini poziția reciprocă, apropiată în spațiu (*syn* = împreună) sau depărtată (*anti* = contrar, opus, în l. greacă) a doi substituenți sau părți din moleculă.

Configurația celor doi dimeri ai ciclobutadienei a fost stabilită prin ozonoliză. Ambii dimeri dau complecși cu azotat de argint. Prin încălzire peste 100° dimerii se izomerizează, transformându-se în ciclooctatetraenă, prin deschiderea ciclului mijlociu. (Despre mecanismul reacției, v. în vol. II “Reacții electrociclice”.)



La tratarea diclorciclobutenei (*cis* sau *trans*) cu enecarbonil de fier, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, se obține un complex stabil al ciclobutadienei (G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, 1965). Structura acestui complex, determinată prin metoda difracției electronilor, este redată în figura 57.

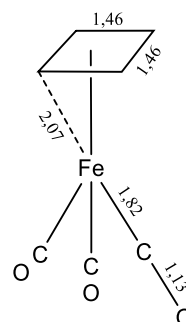
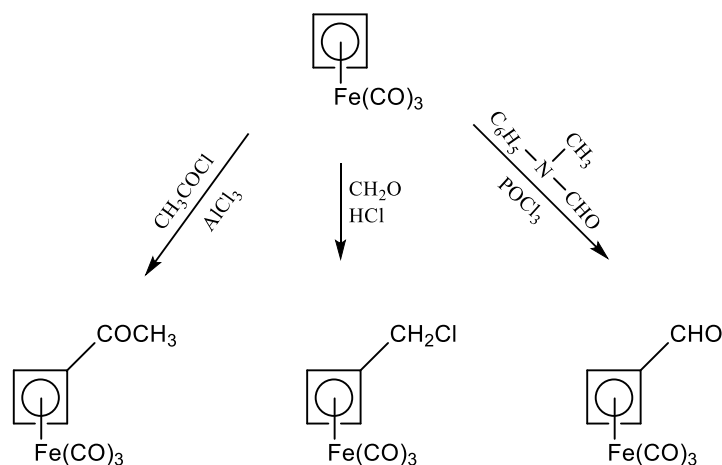
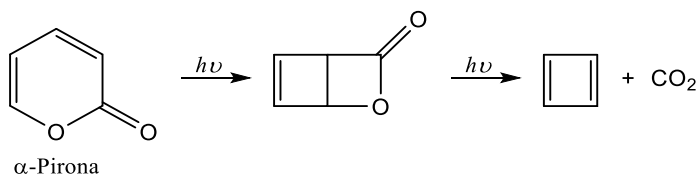


Fig. 57. Structura complexului ciclobutadienei cu carbonil de fier.

Lungimile legăturilor din inelul ciclobutadienic sunt egale (1,46 Å). Cea mai interesantă proprietate a acestui complex este aceea că dă reacții de substituție electrofilă, tipice compușilor aromatici. Astfel complexul se acilează prin metoda Friedel-Crafts (p. 666), dă reacție de clorometilare (p. 332), reacție Vilsmeier (p. 668) etc.

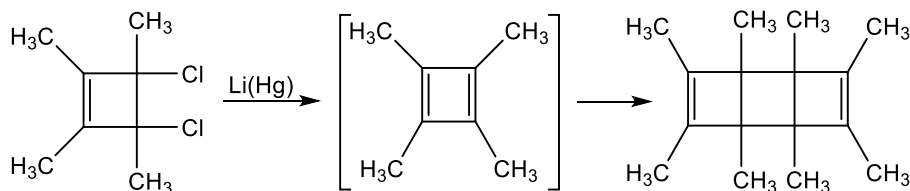


În anii din urmă a putut fi generată *ciclobutadiena* prin iradierea α -pironei, la temperatură foarte joasă (-265 ... -253°) (A. Krantz și C. Y. Lin; O. L. Chapman; 1972-1973):



În aceste condiții, ciclobutadiena este stabilă ca monomer și a fost caracterizată spectral. La temperaturi mai ridicate trece în dimerul *sin* (p. 314).

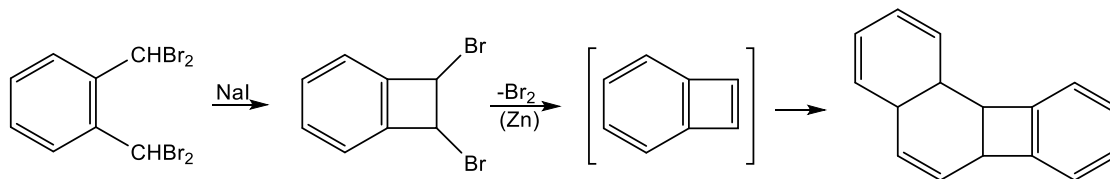
Tetrametilciclobutadiena a fost studiată de Criegee și elevii săi (începând din 1957). Pornind de la diclor-tetrametilciclobutenă se obține, prin eliminarea clorului cu amalgam de litiu, dimerul *sin* al tetrametilciclobutadienei. În condiții puțin diferite se formează dimerul *anti*. Este probabil (deși după Criegee nu ar fi riguros dovedit) că acești dimeri provin din tetrametilciclobutadienă:



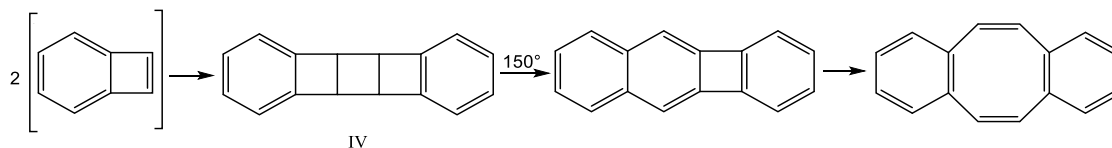
Prin tratarea diclor-tetrametilciclobutenei cu carbonil de nichel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, s-a obținut pentru prima oară (1959) un complex ciclobutadienic stabil, confirmându-se astfel prevederile teoretice privind stabilizarea ciclobutadienei prin complexare (H. C. Longuet-Jiggins, L. E. Orgel, 1956) Acest complex, frumos cristalizat, colorat roșu închis, are compoziția $(\text{C}_4(\text{CH}_2)_4)_2\text{Ni}_2\text{Cl}_4$. Analiza cristalografică cu raze X a arătat că, și în acest caz, toate legăturile C-C din ciclu sunt egale.

Încercările de a prepara tetrafenilciclobutadiena au condus, de asemenea, la izolarea unui dimer și unui complex cu bromură de nichel.

Benzociclobutadiena. Tetrabrom-o-xilenul, tratat cu NaI, trece în dibrombenzociclobutenă. Prin eliminarea bromului cu zinc metalic se formează benzociclobutadienă, care se transformă imediat în dimerul III (M. P. Cava și D. R. Napier, 1956):

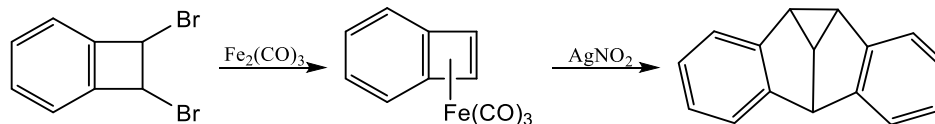


Dacă eliminarea bromului din dibrombenzociclobutenă se efectuează cu amalgam de litiu, în prezență de nichel-tetracarbonil, se obține un alt dimer, IV, al benzociclobutadienei (Nenițescu, M. Avram, D. Dinu, 1959), provenit probabil dintr-un complex nestabil al benzo- ciclobutadienei cu nichel. Dimerul trece la încălzire (prin intermediul unui compus *orto*-chinoid) în dibenzociclooctatetraenă:

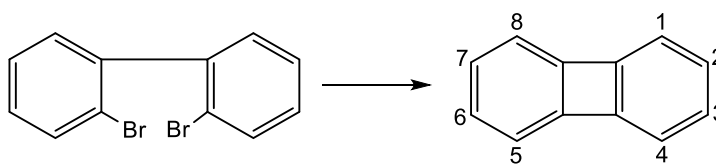


Apariția benzociclobutadienei ca intermediar în aceste reacții a fost dovedită efectuând reacția dibrombenzociclobutenei cu amalgam de litiu în prezența unor diene, când benzo-ciclobutadiena se stabilizează sub formă de aducți.

În prezența enneacarbonilului de fier, din dibrombenzociclobutenă se formează un complex stabil al benzociclobutadienei. La punerea în libertate a ligandului se obține un dimer, V (G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, 1965), diferit de cei descriși anterior:



Difenilenul. Dibenzociclobutadiena sau difenilenul a fost obținută întâi prin încălzirea 2,2'-dibromdifenilului cu oxid cupros (W. C. Lothrop, 1942):



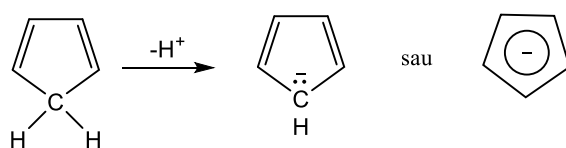
Structura acestui compus a fost stabilită prin analiză cristalografică cu raze X și prin difracția electronilor. Molecula este plană. Distanțele interatomice ale inelului ciclobutadienei sunt inegale: 1,41 Å la legăturile incluse în inelele benzenice și 1,46 Å la legăturile dintre inelele benzenice. Aceasta dovedește că legăturile dintre inele nu au decât un slab caracter de dublă legătură (v. p. 87), ceea ce rezultă de altfel și din faptul că, dintre cele cinci structuri limită ale difenilenului, numai în una legăturile dintre inelele benzenice sunt duble.

Difenilenul este remarcabil de stabil și se comportă chimic ca un derivat al benzenului. Reacțiile de substituție (nitrare, clorurare, acetilare Friedel-Crafts) atacă poziția 2; al doilea substituent intră în poziția 6 (W. Backer și J. F. W. McOmie, 1958).

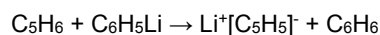
Ciclopentadiena și ionul de ciclopentadienil (v. p. 294). Energia de conjugare a ciclopentadienei, determinată prin metoda căldurii de hidrogenare (p. 137) este de 2,9 kcal/mol, de

același ordin de mărime ca a butadienei. Ciclopentadiena nu are deci caracter aromatic, după cum se constată de altfel și din nesaturarea puternică a acestui compus.

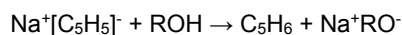
Remarcabil este caracterul acid neobișnuit al ciclopentadienei. Prin reacția ciclopentadienei cu pulbere de sodiu, în xilen la fierbere, sau cu potasiu metalic în eter, de asemenea cu baze tari ca amidura de sodiu, se elimină un proton și se formează ciclopentadienil-sodiul, respectiv ciclopentadienil-potasiul, care conțin *ionul negativ de ciclopentadienil* $C_5H_5^-$. În acest ion apar doi electroni neparticipanți, care însă nu rămân localizați la un atom de carbon, ci formează împreună cu electronii π ai celor două duble legături un sextet aromatic de electroni π , găzduit în trei orbitali moleculari ciclici. Caracterul aromatic al ionului ciclopentadienil se reprezintă bine printr-o formulă cu cerc înscris¹:



Ciclopentadienil-litiul, C_5H_5Li , și ciclopentadienil-brom-magneziul, C_5H_5MgBr , se obțin prin tratarea unui compus organo-litic sau organo-magnezian, cu ciclopentadienă (reacție analoagă cu a alchinelor, p. 290):

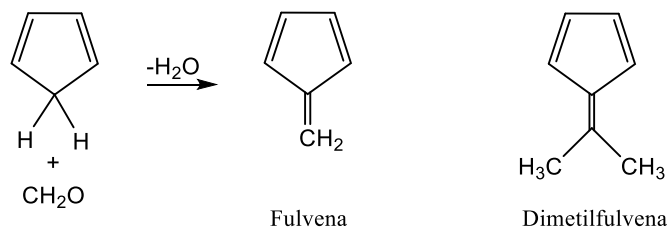


Cu apa și alcoolii primari și secundari, compușii cu metalele alcaline ai ciclopentadienei suferă hidroliză, respectiv alcooliză, regenerând hidrocarbura:



Stabilitatea aromatică a ionului de ciclopentadienil iese în evidență deosebit de clar în compușii cu metale tranziționale, descriși mai departe.

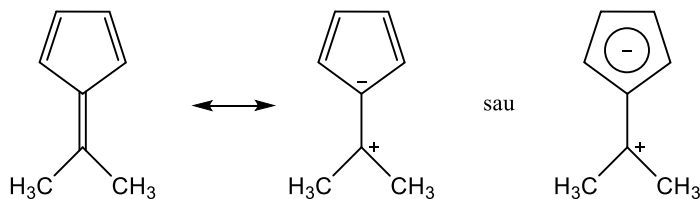
Fulvene. Ciclopentadiena reacționează cu aldehydele și cetonele în cataliză bazică, eliminând o moleculă de apă, și dă hidrocarburi colorate numite *fulvene* (J. Thiele, 1900). Cu formaldehidă se formează fulvena simplă, cu acetona dimetilfulvena etc.:



¹ Un cerc înscris într-un poligon regulat reprezintă (după Doering, 1952) un sistem de orbitali moleculari ciclici, compuși dintr-un număr de orbitali p , ocupați de un număr de electroni egal cu numărul de atomi din ciclu, plus numărul de sarcini negative sau minus numărul de sarcini pozitive indicate.

Reacțiile de condensare de acest fel, neobișnuite la hidrocarburi, sunt posibile datorită apariției intermediare a anionului de ciclopentadienil, sub influența catalizatorului bazic (v. p. 682).

Energia de conjugare a sistemului de duble legături fulvenic este de 13 kcal/mol, ceea ce indică o stabilizare considerabilă în raport cu ciclopentadiena, fără a atinge însă gradul de stabilitate aromatic. Electronii π ai dublei legături exociclice sunt mult deplasați înspre centru, ceea ce determină un moment electric relativ mare (1,44 D la dimetilfulvenă) cu polul negativ în ciclu:



Fulvena simplă este colorată galben-deschis și instabilă; omologii au nuanțe galbene mai închise, până la roșu. Caracterul chimic al fulvenelor este nesaturat cu unele nuanțe aromatice (ele se pot hidrogena și dau sinteze dien cufilodiene).

Complecși aromatici cu metale tranziționale. La ionul de ciclopentadienil a fost descoperit, în 1951, un tip nou de complecși cu metale tranziționale ce s-a dovedit a fi comun tuturor compușilor aromatici.

Diciclopentadienil-fierul (II) sau *ferocenul*, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, se obține din ciclopentadienil-brom-magneziu, prin tratare cu clorură ferică (și apoi cu un agent reducător) (P. L. Pauson, 1951), sau direct din ciclopentadienă, prin trecere în stare de vapori peste fier redus, la 300° (Miller, 1952). Ferocenul formează cristale galbene-portocalii, cu p.t. 174° și p.f. 249°, solubile în dizolvanți organici. Spre deosebire de compușii organo-metalici obișnuiți ai metalelor tranziționale, ferocenul este extrem de stabil. El poate fi încălzit la 470° și fiert cu soluții apoase de HCl și NaOH, fără a se descompune.

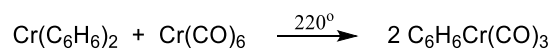
Ferocenul nu poate fi hidrogenat catalitic, nici nu reacționează cu anhidridă maleică, în schimb prezintă proprietățile tipice ale unui compus aromatic, de ex. dă reacția Friedel-Crafts, cu clorură de acetil și clorură de aluminiu, la ambele nuclee sau la unul singur. În mod similar poate fi sulfonat (nu însă nitrat din cauza oxidării ferului), dă reacția Mannich (v. acolo) și se condensează cu formaldehidă. Aldehida ferocenului (obținută prin metoda N-metil-formanilidei, p. 666) dă reacțiile caracteristice ale aldehidelor aromatice (reacția Cannizzaro, condensarea benzoinică).

Structura de bipiramidă (sau anti-prismă) centrosimetrică (structură “sandwich”) a ferocenului (propusă de R. B. Woodward, 1952) a fost verificată prin analize de structură cu raze X și difracție electronică și prin cercetări spectrale infraroșii și Raman. Atomul de fer este situat central, între cele două inele ciclopentadienice paralele, la egală distanță de cei zece atomi de carbon. Distanțele interatomice C-C din fiecare inel sunt egale între ele, de 1,41 Å (fig. 58).

Ferocenul este electroneutru, cele două sarcini pozitive ale ionului feros neutralizând sarcinile negative ale ionilor de ciclopentadienil. Prin oxidare, ferocenul dă *cationul de ferociniu*, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, albastru, ale cărui săruri sunt solubile în apă. S-au obținut complecși similari ai anionului ciclopentadienil cu alte metale (Co, Mo, Ni, Mn, Cr, V, Ti, Ru, Rh, Ir etc.).

Prin metode similare au fost obținuți complecși ai benzenului cu cromul zerovalent, $\text{Cr}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (E. O. Fischer, 1955) și monovalent $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$, precum și cu $\text{Mo}(0)$, $\text{W}(0)$, $\text{V}(0)$, $\text{Fe}(\text{II})$ etc.

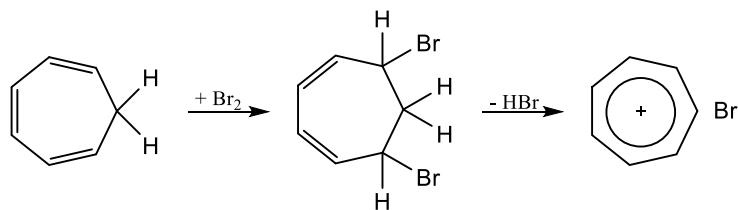
O serie de complecși înrudiți cu aceștia derivă de la carbonilii metalici și conțin un nucleu aromatic în locul a trei grupe CO, de ex.



O metodă practică pentru prepararea acestor complecși constă în tratarea hidrocarburii aromatice, la temperatura sa de fierbere, cu $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Nu numai hidrocarburile aromatice (ca benzenul, toluenul, xilenii, mesitilenul etc.) reacționează în modul acesta, ci și alți compuși aromatici (ca fluorbenzenul, clorbenzenul, anisolul, anilina, benzoatul de metil etc.). Compușii astfel obținuți sunt cristalizați, stabili, iar grupele lor funcționale păstrează reactivitatea lor normală (B. Nichols, M. C. Whiting, 1959).

Natura legăturii metal-carbon, din complecșii sandwich, este de un interes deosebit. Ferocenul și dibenzen-cromul sunt substanțe diamagnetice. Aceasta arată că orbitalii d parțial ocupați, din fer și din crom, care determină paramagnetismul acestor metale, se ocupă cu electroni la formarea complexului. S-a admis, de aceea, formarea de covalențe între electronii π aromatici și orbitalii d ai metalului. În sensul acesta pledează faptul că mulți complecși din această clasă au configurație de gaz inert. Astfel $\text{Cr}(0)$ și $\text{Fe}(\text{II})$ posedă câte 24 electroni care, împreună cu cei 12 electroni π ai celor două inele aromatice, ating suma de 36 electroni caracteristică gazului inert kripton. Se admite că legăturile metal-carbon, din acești complecși, sunt legături hibride d^2sp^3 . Au fost propuse și alte interpretări.

Compuși aromatici cu inele de șapte atomi. Conform regulii lui Hückel, un inel de șapte atomi de carbon poate dobândi un sextet aromatic de electroni prin pierderea unui electron, adică prin trecere în stare de cation. Încă din 1891 se observase (G. Merling) că, prin tratarea cicloheptatrienei cu brom, se formează un compus cu caracter de sare, solubil în apă, insolubil în dizolvanți organici. Reacția aceasta a fost corect interpretată abia în 1954 (W. von E. Doering):



(Despre prepararea cicloheptatrienei, v. p. 303 și 307).

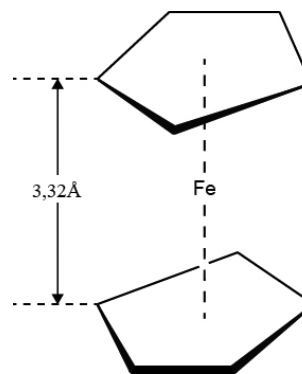
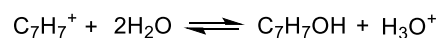


Fig. 58. Structura ferocenului

Bromura de cicloheptatrieniliu sau *bromura de tropiliu*, obținută astfel, se topește la 203° și conține bromul legat ionic, deoarece, cu ioni de argint, precipită imediat bromura de argint.

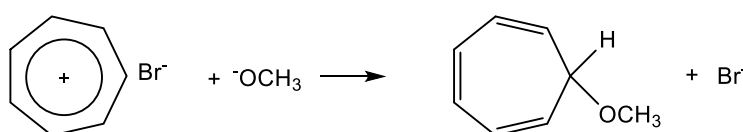
Ionul de tropiliu reacționează cu baze, pe care le leagă covalent. În soluție apoasă se stabilește un echilibru:



Constanta de echilibru a unei reacții de acest fel fiind egală, după cum se știe, cu concentrația ionilor de hidrogen în soluția neutralizată pe jumătate, ea poate fi ușor determinată prin titrare potențimetrică. S-a găsit astfel $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Ionul de tropiliu este deci, în primă aproximație, un acid de aceeași tărie ca acidul acetic.

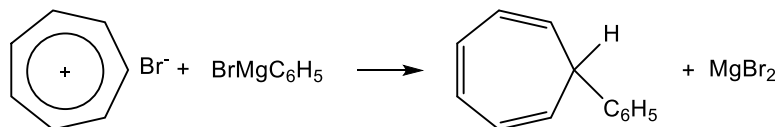
Alcoolul ce ia astfel naștere trece imediat în eterul respectiv și poate fi astfel izolat.

Cu metoxid de sodiu se formează un eter metilic:



Inelul ionului de tropiliu este plan, iar cei șapte atomi de carbon sunt echivalenți între ei. Simetria aceasta a inelului reiese din spectrele în infraroșu și Raman, care conțin un număr excepțional de mic de frecvențe.

Echivalența atomilor de carbon a fost stabilită și pe calea următoare: s-a preparat cicloheptatrienă, prin reacția descrisă la p. 307, dar pornind de la diazometan-¹⁴C. Bromura de tropiliu obținută din această cicloheptatrienă a fost transformată în fenilcicloheptatrienă, prin tratare cu bromură de fenil-magneziu:



Prin oxidarea fenilcicloheptatrienei radioactive astfel obținute, se formează un acid benzoic, C₆H₅COOH, care nu mai conține decât 1/7 din radioactivitatea inițială (M. E. Volpin și **D. N. Kursanov, 1958**).

Până nu de mult s-a considerat că și alți derivați ai cicloheptatrienei au caracter aromatic (v. tropona și tropolona, vol. II).

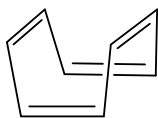
Prin descoperirea ionului de tropiliu s-a completat seria compușilor "izo-π-electronici": (C₆H₅)⁻ C₆H₆ și (C₇H₇)⁺, a căror stabilitate aromatică este determinată de un sextet de electroni π.

Ciclooctatetraena. Ciclooctatetraena a fost obținută întâi, pe o cale deosebit de grea, de R. Willstaetter (1911), din alcaloidul pseudopelletierina izolat din scoarța rădăcinii de rodiu (v. p. 576). Mai târziu, compusul acesta a devenit ușor accesibil printr-o sinteză directă din acetilenă (W. Reppe, 1945) (v. p. 289).

Ciclooctatetraena este un lichid *galben* intens, cu p.f. 142°.

Energia de conjugare, determinată atât prin metoda căldurii de ardere cât și a căldurii de hidrogenare (p. 136), este de ordinul 5 kcal/mol, deci mult mai mică decât energiile de conjugare ale compușilor aromatici. Cercetarea structurii prin metoda razelor X, a difracției electronilor și a spectrelor vibratorii a arătat că legăturile din moleculă au alternativ lungimi de 1,46 și 1,34 Å, adică lungimile normale ale legăturilor simple și duble cu hibridizare sp³. Unghiurile de valență sunt de aproximativ 120°, corespunzând unghiului normal al legăturilor hibride-sp² în consecință, molecula este neplană și anume are forma "baie". În această conformație, toate cele patru duble legături alchenice au formă

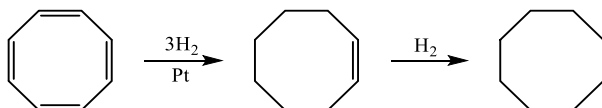
plană, fără tensiune, $>C=C<$. Alte două conformații, ce mai pot fi luate în considerație, formele “scaun” și “coroană”, ar avea două legături duble, respectiv toate legăturile duble, rotite cu un unghi de aproape 80° față de planul legăturii duble. Aceasta ar introduce în moleculă o tensiune considerabilă, de aceea aceste conformații nu sunt posibile.



Ciclooctatetraena “forma baie”

La ciclooctatetraenă se observă fenomenul curios că legăturile duble, deși alternează în ciclu cu legături simple, practic nu sunt conjugate. Pentru a face posibilă conjugarea dublelor legături, inelul ar trebui să adopte conformația plană a unui octogon regulat și ar avea deci unghiuri de 135° . Tensiunea unui asemenea inel ar fi atât de mare, încât nu ar fi compensată de energia de conjugare ce s-ar câștiga prin adoptarea conformației plane. Pe de altă parte, ciclooctatetraena, având 8 electroni π nu satisface regula lui Hückel și din această cauză, chiar într-o conformație plană care ar permite conjugarea dublelor legături, nu poate avea caracter aromatic.

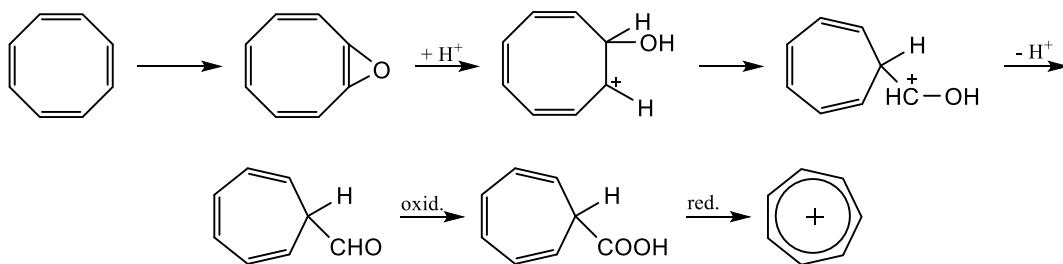
Ciclooctatetraena este un compus nesaturat. Prin hidrogenare catalitică se obține ciclooctan; reacția poate fi oprită la stadiul ciclooctenei, căci ultima legătură se hidrogenează mult mai încet:



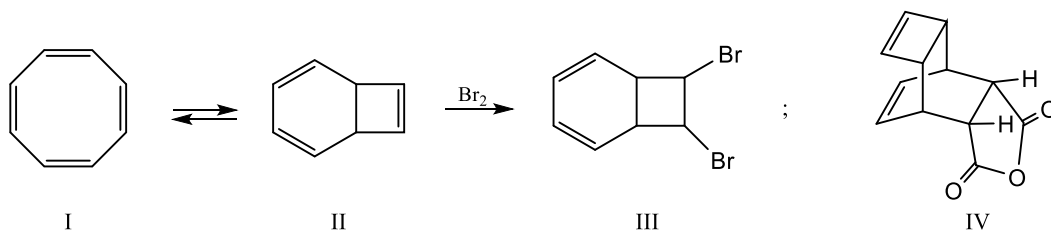
Prin oxidare cu acid perbenzoic (v. p. 255) se obține un epoxid normal.

Multe reacții ale ciclooctatetraenei au loc cu îngustare de ciclu. Prin reacție cu acid hipocloros se formează aldehydă tereftalică, iar prin oxidare cu acid cronic se formează acid tereftalic. Cu soluție apoasă de sulfat mercuric se formează fenilacetaldehidă.

Prin oxidarea ciclooctatetraenei cu permanganat, în soluție acidă, se formează o sare de tropiliu. Intermediar apare cicloheptatrien-aldehida și acidul corespunzător (C. R. Gannelin și R. Pettit, 1958):

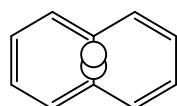


Ciclooctatetraena (I) este în echilibru cu forma izomeră, biciclică II (v. și vol. II, “Reacții electrociclice”). Fenomenul a fost numit *taulomerie de valență* (v. și p. 324). Prin adiția clorului și a bromului se obțin dihalogeno-derivați cu structura III:

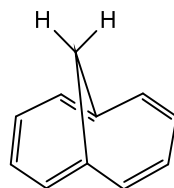


Ciclooctatetraena dă ușor sinteze dien cu numeroase filodiene, reacționând întotdeauna în forma II. Astfel, cu anhidridă maleică se formează aductul IV, cu structura indicată mai sus.

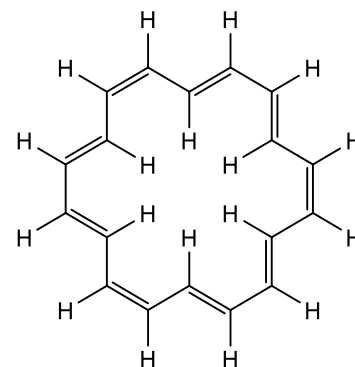
Cicluri polienice mari (anulene). Conform regulii lui Hückel, polienele monociclice, cu formula generală $(CH)_n$, trebuie să aibă caracter aromatic când $n = 6, 10, 14, 18, 22, \dots$, nu însă când $n = 4, 8, 12, \dots$. Verificarea acestei prevederi teoretice pentru $n > 6$ se lovește de dificultăți experimentale considerabile. Încercarea de a dehidrogena catalitic ciclodecanul, prin metode cunoscute, nu dă naștere ciclodecapentaenei, ci unui amestec de *naftalină* și *azulenă*, ambele cu o legătură transanulară (V. Prolog, 1955).



Ciclodecapentaena
(Anulena-10)



1,6-Metano-
ciclodecapentaena



Anulena-18

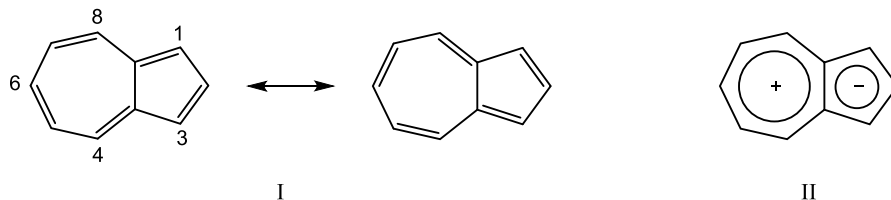
Desene la scară ale anulenelor-10 și -14 arată că ele nu pot avea structură plană din cauza suprapunerii atomilor de hidrogen din interiorii inelelor (v. formula anulenei-10 de mai sus). Aceasta explică nestabilitatea și lipsa de caracter aromatic a acestor două anulene. Recent a fost sintetizată o hidrocarbură, 1,6-*metano-ciclodecapentaena*, în care puntea transanulară constrânge molecula într-o structură plană. Compusul acesta dă reacții de substituție aromatică tipice (E. Vogel, 1964).

Anulena-18 este cea mai mică anulenă în care hidrogenii interiori nu interferează. Anulena-18 a fost obținută prin sinteză, de asemenea și anulenele-24 și -30 (F. Sondheimer, 1962). Anulena-18 este relativ stabilă față de aer și lumină, dar nu dă reacțiile obișnuite de substituție aromatică (nitrare, sulfonare, Friedel-Crafts), dă în schimb reacțiile de adiție ale unei poliene conjugate (de ex. dă sinteză dien cu anhidridă maleică) și prin urmare nu are caracter aromatic în sensul obișnuit. Pe de altă parte, anulena-18 este comparativ mai stabilă decât anulena-24 (și decât anulena-30). Analiza cristalografică cu raze X arată că inelul este aproape plan și că în moleculă există 6 legături exterioare, cu configurație *cis* și lungime $1,419 \pm 0,004$ Å, și 12 legături interioare *trans* de $1,382 \pm 0,003$ Å. Legăturile nu sunt însă alternativ lungi și scurte (ca în ciclooctatetraenă sau în structura cu duble și simple legături alternate, desenată mai sus). Din spectrul de rezonanță magnetică nucleară rezultă, în inelul acestei hidrocarburi, o circulație indusă de electroni π sau un curent de ciclu, caracteristic pentru sistemele aromatice. Energia de conjugare, dedusă din căldura de ardere, este de 100 ± 6 kcal/mol, în bună concordanță cu valoarea (103 kcal/mol) calculată pe baza unor premise teoretice pentru un model molecular plan. Această valoare, remarcabil de mare, indică o stabilizare pronunțată a moleculei. Pe baza acestor proprietăți fizice, anulena-18 este considerată ca o hidrocarbură aromatică.

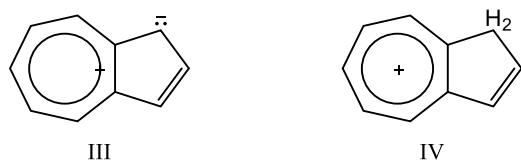
Azulena, $C_{10}H_8$, este remarcabilă prin multe din proprietățile sale, între altele prin culoarea sa *albastră* intensă, datorită căreia a fost identificată în uleiuri eterice vegetale, încă din 1864. Structura azulenei a fost stabilită mult mai târziu (Plattner și Pfau, 1936). Vom discuta aici pe scurt câteva aspecte ale structurii azulenei. (Despre sintezele, proprietățile și derivații azulenei găsiți în natură, v. vol. II.)

O proprietate neașteptată a azulenei este bazicitatea sa, grație căreia se dizolvă în soluții concentrate de acizi minerali, ca acidul fosforic sau clorhidric, și poate fi astfel separată de alte hidrocarburi. La diluarea cu apă a acestor soluții, se separă azulenă cristalizată (p. t. 98°). (La hidrogenarea naftalinei se formează, alături de decalină, mici cantități de decahidroazulenă; la dehidrogenarea acestui amestec, se obține naftalină cu un conținut de 0,25 % azulenă; aceasta poate fi izolată prin extragere cu acid clorhidric.)

Azulena poate fi reprezentată prin două structuri limită (I) analoage structurilor Kekulé ale benzenului. Molecula posedă zece electroni π (câte unul la fiecare atom de carbon), repartizați în mod inegal între cele două inele. Din cauza tendinței fiecărui inel de a dobândi un sextet de electroni (v. structura naftalinei, p. 352), un electron va trece de la inelul de șapte la inelul de cinci atomi. Repartiția electronilor corespunde deci, în parte, formulei II, ceea ce este confirmat de faptul că azulena posedă un moment electric (dealtfel nu prea mare, 1,0 D).



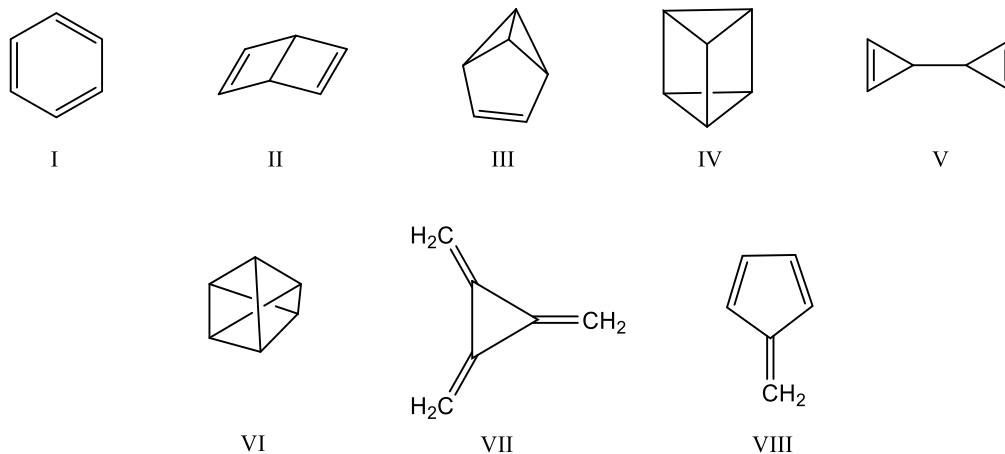
Alte două structuri limită (III), cu inelul de șapte atomi pozitiv, dar sarcina negativă localizată la atomii 1 sau 3, redau alte repartiții posibile ale electronilor în moleculă. Într-adevăr, este dovedit că în *ionul de azuleniu* (IV), ce ia naștere în modul arătat din azulenă și acizi, protonul este legat în pozițiile 1 sau 3. Repartiția electronilor în moleculă poate fi imaginată ca o suprapunere a tuturor acestor posibilități.



Densitatea de electroni mărită în pozițiile 1 și 3 ale azulenei se manifestă prin reacțiile de substituție aromatică (reacție Friedel-Crafts cu anhidridă acetică și clorură stanică și reacția de nitrare), ce se produc în aceste poziții. Aceste reacții sunt însă greu de realizat din cauza tendinței mari a azulenei de a se transforma, sub influența reactanților acizi, în polimeri amorfii.

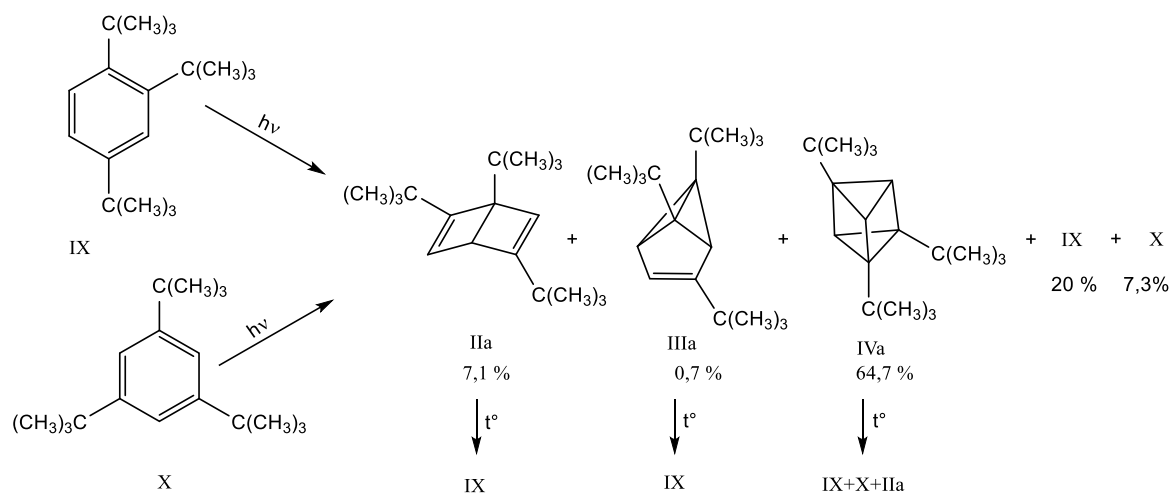
Energia de conjugare a azulenei, de cca. 30 kcal/mol (determinată din căldura de ardere) concordă bine cu cea calculată pe cale mecanic cuantică și este considerabil mai mică decât energia de conjugare a naftalinei izomere (61 kcal/mol). Aceasta explică proprietățile mai puțin aromatice ale azulenei și transformarea sa în naftalină, ce are loc la temperaturi peste 300°.

Izomerie de valență. Un caz special de izomerie este acela în care izomerii conțin aceleași grupe de atomi și diferă doar prin felul în care acestea sunt legate între ele, adică prin modul de aranjare a valențelor. Ei se numesc, de aceea, izomeri de valență. Astfel, corespunzând formulei $(CH)_6$, în afară de benzen (I), mai sunt posibili cinci izomeri de valență ai acestuia (II-VI). Trimetilenciclopropanul (VII) și fulvena (VIII), deși izomeri cu benzenul (formulă brută C_6H_6) nu sunt, în sensul definiției de mai sus, izomeri de valență ai acestuia, deoarece conțin una sau mai multe grupe CH_2 .

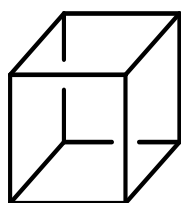


Transformarea unui izomer de valență într-altul corespunde unei reacții de reorganizare a legăturilor, în care substituenții monovalenți (de ex. atomi H sau grupe alchil rămân legați de aceiași atomi ca mai înainte.

Izomeri de valență de tipul II-VI se obțin la iradierea benzenului sau derivaților substituiți ai acestuia, cu lumină ultravioletă. Astfel, din 1,2,4- sau 1,3,5-tri-*tert*-butilbenzen se formează pe cale fotochimică același amestec, conținând derivații corespunzători benzenului Dewar (II, v. și p. 76), benzvalenei (III) și prismanului (IV)¹, în proporțiile indicate:



Izomerii de valență II-IV ai benzenului sau derivații lor substituiți nu sunt substanțe prea stabile, datorită faptului că moleculele lor sunt foarte tensionate. Astfel, energiile de tensionare (p. 239) calculate pentru benzen Dewar, benzvalenă și prisman sunt de 34,1, 64,6 și respectiv 107,6 kcal/mol. Din această cauză, moleculele acestor compuși au o mare tendință de aromatizare, așa cum indică transformările termice redate în schema de mai sus.



XI

Benzvalena și benzenul Dewar nesubstituiți au putut fi preparați pe cale fotochimică sau prin alte metode. Bicyclopropenilul (V), substituit cu fenil, a fost de asemenea obținut. Singurul izomer de valență necunoscut al benzenului, VI, conține cicluri de patru atomi de carbon puternic deformate și nu poate fi sintetizat din motive sterice.

Se cunosc izomeri de valență și ai altor anulene, corespunzând formulei (CH)₈. Un exemplu, cel al ciclooctatetraenei, (CH)₈, a fost menționat mai înainte.

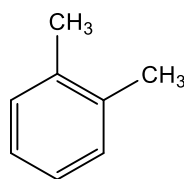
În acest caz, datorită faptului că transformarea celor doi izomeri unul într-altul (formulele I și II p. 321) este rapidă, se vorbește de *tautomerie de valență* (v. și p. 488). Cei doi dimeri stereoizomeri ai ciclobutadienei (p. 314) și cubanul (XI), un compus cu o structură mai puțin obișnuită, sunt de asemenea izomeri de valență ai ciclooctatetraenei. Un alt exemplu de izomerie de valență îl constituie dibenzociclooctatetraena și cei trei dimeri ai benzociclobutadienei menționați anterior (p. 316).

Se cunosc și izomeri de valență ai unor sisteme heterociclice.

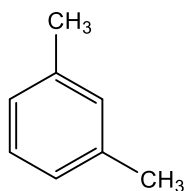
¹ Formulele benzenului Dewar (J. Dewar, 1867) și prismanului (A. Ladenburg, 1869) au fost propuse ca alternative structurale ale formulei Kekule pentru benzen. Formulele benzvalenei (E. Huckel, 1937) și benzenului Dewar, concepute ca forme plane, au fost invocate ca structuri limită participând la funcția de undă a benzenului (v. și nota de la p. 54).

VII. HIDROCARBURI DIN SERIA BENZENULUI

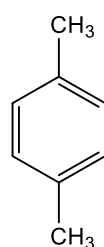
Cele șase grupe CH din benzen fiind echivalente, prin introducerea unui radical în nucleul benzenic, de ex. a grupei metil) rezultă un singur derivat monosubstituit, metilbenzemil sau *toluenul*, $C_6H_5CH_3$; prin introducerea a două grupe metil iau naștere însă, după cum s-a mai spus, trei derivați disubstituiți, izomeri în pozițiile 1,2, 1,3 și 1,4:



orto-Xilen

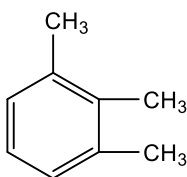


meta-Xilen

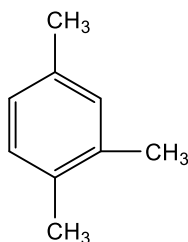


para-Xilen

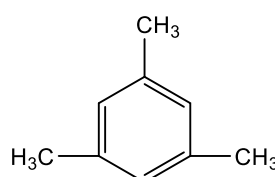
Când, de inelul benzenic, sunt legați trei substituenți identici, cum este cazul la trimetil-benzeni, rezultă tot trei izomeri, corespunzând pozițiilor: vicinală (1,2,3), nesimetrică (1,3,4) și simetrică (1,3,5):



Hemimeliten



Pseudocumen



Mesitilen

Tetrametil-benzenii sunt, de asemenea, în număr de trei: prehnitenul (1,2,3,4), izodurenul (1,2,3,5) și durenul (1,2,4,5) (v. și tabela p. 343).

Toate aceste hidrocarburi aparțin seriei C_nH_{2n-6} .

Radicalul monovalent ce derivă de la benzen, C_6H_5 , se numește *fenil*, cel bivalent, C_6H_4 *fenilen*.

Obținerea hidrocarburilor aromatice. 1. *Izolarea hidrocarburilor aromatice din subprodusele cocseriilor și ale uzinelor de gaz* a fost până recent calea cea mai importantă, din punct de vedere economic, pentru obținerea lor¹. În ambele industrii se procedează la o încălzire a cărbunilor, o așa-numită “distilare uscată” sau *piroliză*, în care se ating temperaturi de 900-1000°. Subprodusele din care se izolează hidrocarburele sunt la cocserii gazul și gudronul, la uzinele de gaz, de obicei, numai gudronul.

¹ Gudronul este astăzi încă singura sursă industrială pentru naftalină, antracen și alți câțva produși.

Gazul de cocserie conține cca. 30 g benzen și 10 g toluen la 1 m³, alături de puține hidrocarburi mai grele, ceea ce, raportat la cărbunele inițial, corespunde la cca. 10 kg hidrocarburi lichide dintr-o tonă de cărbune. Izolarea benzenului din gaz se face prin spălarea acestuia, la rece, cu fracțiuni grele obținute prin distilarea gudroanelor. Hidrocarburile aromatice, ce se dizolvă în aceste uleiuri, se liberează apoi prin încălzire (distilare).

Gudronul cărbunilor de pământ este un ulei negru-brun, ceva mai greu decât apa, cu miros neplăcut. Se obține cu un randament de 3-4% față de cărbune. Este un amestec de numeroși compuși, dintre care au fost identificați și separați până astăzi peste 150. Cantitatea gudronului format depinde de natura cărbunelui; compoziția variază însă, în mare măsură, cu forma retortei, care determină timpul cât vaporii sunt expuși temperaturii înalte.

Gudronul este supus întâi unei distilări din care rezultă patru fracțiuni (limitele de fierbere și compoziția se văd în tabela 26). Fiecare din fracțiuni este supusă apoi unei noi fracționări care constă în distilări repetate pe coloane și cristalizarea componentelor solide (naftalină, antracen). Componentele acide (fenoli) sunt separate prin dizolvare în soluții de hidroxid de sodiu; cele bazice (piridine) se extrag cu acid sulfuric diluat. După cum se vede din tabelă, hidrocarburile aromatice sunt componentele principale ale gudronului; alcanii și alchenele se găsesc numai în cantitate mică. Naftalina formează cca. 6%, benzenul și toluenul împreună 1%, fenolii și cresolii 1,5%, antracenul 1% din gudron.

Tabela 26

Gudroanele cărbunilor de pământ

Fracțiuni ale primei distilări		Componente :
<i>Uleiul ușor</i> 1. p. f. 80-170° 1,4-5,8%		{ <i>Diene:</i> Ciclopentadienă <i>Aromatice:</i> Benzen, toluen, xileni (<i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i>), etilbenzen, mesitilen, pseudocumen, hemimeliten, tetra-metilbenzeni, stiren, inden <i>Compuși azotați:</i> Anilină, acetonitril, benzonitril, pirol, piridină, metilpiridine <i>Compuși sulfurați:</i> Sulfura de carbon, tiofen, tiotolen
<i>Uleiul mediu</i> 2. p. f. 170-240° 3,5-12,0%		{ <i>Hidrocarburi:</i> Penta- și hexametilbenzeni, naftalină, 1- și 2-metilnaftaline, inden, metilinden <i>Compuși oxigenați:</i> Fenol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -cresoli, xilenoli, cumaronă <i>Compuși azotați:</i> Toluidine, chinolină
<i>Uleiul greu</i> 3. p. f. 240-270° 10-12%		{ Metil- și dimetilnaftaline, acenaften, difenil, 1- și 2-naftoli, metilchinoline, indol
<i>Uleiul de antracen</i> 4. p. f. 270-570° 12-27%		{ Antracen, metilantracen, fenantren, fluoren, fenoli superiori, acridină, carbazol
5. <i>Reziduu</i> (smoală) 50-60%		{ Piren, crisen, hidrocarburi superioare neidentificate, C-liber

În diferitele procedee pentru obținerea semicocsului se distilă cărbunele la temperatură mai joasă (cca. 500°) decât la fabricarea cocsului, obținându-se o cantitate mai mare de gudron (până la 12%), dar de compoziție deosebită.

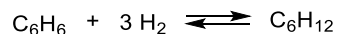
Acest gudron, numit „de temperatură joasă” sau “primar”, nu conține benzen, toluen, naftalină și antracen, în schimb conține alcani și cicloalcani (hexahidromesitilen, hexahidrofluoren și alții) și un procent mare de fenoli (oresoli, xilenoli; 20-50%). Din gudronul primar se formează gudronul de temperatură înaltă. În contact cu masa de cărbune incandescent și cu pereții înroșiți ai retortelor, vaporii de gudron primar suferă piroliză și dehidrogenare și trec în hidrocarburi aromatice mai stabile la temperaturi înalte. În această piroliză, o mare parte din gudronul primar se carbonizează; hidrogenul care se degajă se regăsește în gazul de iluminat sau de cocserie. Benzenul și toluenul din gudroanele de temperatură înaltă provin, în mare parte, din fenolii gudroanelor primare, care suferă hidrogenare în timpul pirolizei: $C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$. Combinațiile nesaturate (ciclopentadiena) și hidrocarburile aromatice superioare (antracen, piren etc.) sunt produși caracteristici de piroliză (vezi cap. “Descompunerea termică a hidrocarburilor”). Combinațiile heterociclice azotate sau sulfurate se formează, în timpul pirolizei, în reacțiile unor hidrocarburi intermediare nesaturate cu amoniac sau hidrogen sulfurat.

2. *Separarea hidrocarburilor aromatice din petrol.* Petrolul conține cantități mari de hidrocarburi aromatice (v. p. 409) mai ales în fracțiunile superioare (până la 30% și chiar mai mult). Fracțiunile joase, în care se găsesc benzenul (p.f. între 60-90°) și toluenul (p.f. 90-120°), conțin rareori peste 10-15% hidrocarburi aromatice. Separarea hidrocarburilor aromatice de cele saturate nu reușește prin distilare singură, fiindcă amestecul este prea complex. Ea se poate efectua prin extragere cu bioxid de sulf lichid (procedeul Edeleanu), care la temperaturi joase (-60°) dizolvă numai hidrocarburile aromatice, și nu se amestecă cu celelalte. Procedeul acesta de extragere cu *dizolvanți selectivi* a fost aplicat în cazul unui mare număr de dizolvanți. Pentru separarea hidrocarburilor aromatice inferioare de hidrocarburi saturate, cele mai bune rezultate se obțin folosind ca dizolvant dietilenglicol, cu un mic conținut în apă (8-10%) care îi mărește selectivitatea (procedeul Udex).

Benzenul și toluenul se mai pot izola, din fracțiunile de benzină, prin distilare azeotropică cu acetonă, respectiv cu metil-etil-cetonă, sau prin filtrare printr-un gel de bioxid de siliciu, care absoarbe selectiv hidrocarburile aromatice.

3. *Piroliza hidrocarburilor saturate, a alchenelor și a altor combinații, peste o anumită temperatură (800°),* duce la un amestec de hidrocarburi aromatice, în care se întâlnesc multe din componentele gudronului cărbunilor de pământ (v. cap. “Descompunerea termică a hidrocarburilor”).

4. *Formarea hidrocarburilor aromatice prin dehidrogenare.* Hidrogenarea catalitică a benzenului duce la ciclohexan (v. p. 234) și este o reacție reversibilă:



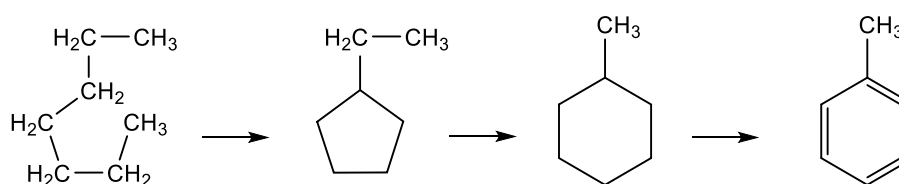
Reacția decurge cantitativ, de la stângă la dreapta, la temperatură joasă (la 100-180° cu catalizator de nichel și la 50° cu platină și paladiu) și în sensul opus, la temperatură înaltă. La 300° ciclohexanul se transformă aproape în întregime în benzen (P. Sabatier, 1901; N. D. Zelinski; B. A. Kazanski, 1936).

Metoda aceasta se întrebuințează în scopuri analitice, de ex. pentru a identifica derivații ciclohexanului în prezența derivaților ciclopentanului, în naftenele izolate din petrol. Catalizatorul cel mai avantajos este platina depusă pe un suport de azbest sau de cărbune activ. La 300° numai derivații ciclohexanului se dehidrogenează, iar ai ciclopentanului rămân neschimbați.

Procedeele de dehidrogenare catalitică (reformare catalitică) sunt în prezent cea mai importantă sursă industrială pentru benzen și omologii săi. După ce s-au folosit inițial catalizatori oxidici (de ex. oxid de molibden pe suport de oxid de aluminiu în procedeul Hydroforming). Se lucrează din ce în ce mai mult cu un catalizator de platină (0,35-0,6%) pe un suport de oxid de aluminiu (forma γ) conținând și cantități mici de fluor sau de clor (procedeul Platforming și altele similare). Cele mai bune rezultate se obțin cu oxid de aluminiu preparat prin hidroliza izopropoxidului de aluminiu.

Ca materie primă servesc benzine cu punct de fierbere final cca. 200°. Se lucrează la 450- 510°, sub o presiune de hidrogen de 15-50 at (în scopul de a evita formarea de cocs). Produsul obținut (benzina "reformată"), care conține 50% aromatice sau mai mult, se utilizează fie ca atare drept combustibil pentru motoare, fie se supune unei extracții cu dietilenglicol. Extractul aromatic se separă în componente (benzen, toluen, cei trei xileni, pseudocumen etc.) prin distilare fracționată pe coloane de mare eficacitate.

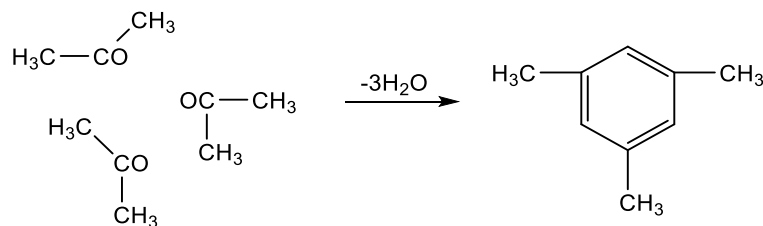
Catalizatorul de platină pe oxid de aluminiu are o dublă activitate, de dehidrogenare și de izomerizare. Datorită caracterului său acid (p. 221), oxidul de aluminiu catalizează izomerizarea hidrocarburilor cu inel ciclopentanic (de ex. a metilciclopentanului, v. p. 236) în derivați de ciclohexan, care se dehidrogenează, pe măsură ce se formează, sub acțiunea platinei. De asemenea au loc reacții de izomerizare ale alcanilor la izoalcani (ceea ce mărește numărul octanic al benzinei), precum și o ciclizare a alcanilor la alchil-ciclopentani, urmată de izomerizarea și dehidrogenarea acestora. În cazul n-heptanului reacția decurge probabil astfel:



Dehidrogenarea derivaților ciclohexanului se poate realiza și prin încălzirea substanței cu sulf (L. Ruzicka) sau cu seleniu (O. Diels), care elimină hidrogenul sub formă de hidrogen sulfurat sau seleniat. Metoda s-a aplicat adesea la cicloalcani cu două sau mai multe inele condensate de felul hidronaftalinelor și a hidrofenantrenului.

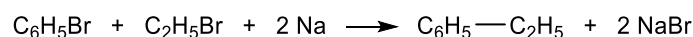
5. *Obținerea hidrocarburilor aromatice prin sinteza ciclului.* Se cunosc numeroase reacții în care se închide un inel benzenic, pornindu-se de la molecule aciclice. În afară de reacțiile de piroliză, menționate mai sus, vom aminti polimerizarea acetilenei care duce la benzen (p. 288).

Alt exemplu este condensarea acetonei, sub influența acidului sulfuric concentrat, ducând la *mesitilen*:

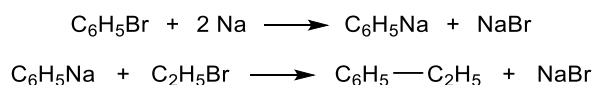


În cele ce urmează se descriu două metode cu ajutorul cărora se introduc catene laterale în nucleul aromatic preformat.

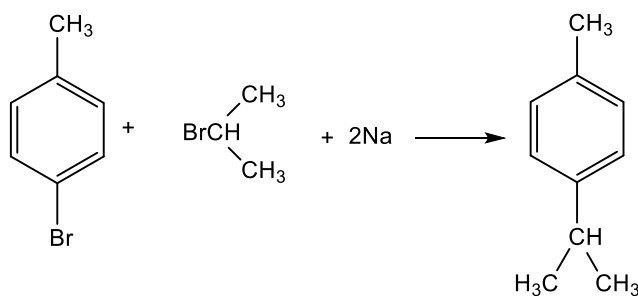
6. *Sinteze de hidrocarburi aromatice cu ajutorul combinațiilor organo-metalice.* Când se tratează, cu sodiu metallic, amestecul unui halogeno-alkan cu un derivat halogenat aromatic se formează un omolog al benzenului (*Fittig*, 1863). Astfel, din brombenzen și brometan se obține etilbenzen (v. și reacția Wurtz, p. 225):



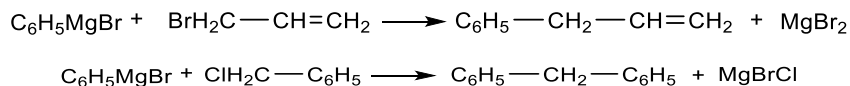
S-a dovedit că în această reacție ia naștere întâi compusul organo-metalic aromatic, în cazul de față fenilul sodat, care reacționează apoi cu derivatul halogenat alifatic (P. P. Șorigain, H. Schlubach):



Metoda Wurtz-Fittig a fost aplicată la sinteza *p*-metil-izopropilbenzenului (*cimenu*l), o hidrocarbură care se găsește în uleiurile eterice izolate din diferite plante, de ex. în uleiul de cimbru și în rășina coniferelor. Sinteza aceasta constă în tratarea *p*-bromtoluenului și a bromurii de izopropil cu sodiu:



Compușii organo-magnezieni pot servi de asemenea pentru sinteze de hidrocarburi aromatice. El reacționează însă numai cu compuși halogenați în care halogenul este deosebit de reactiv, cum sunt bromura de alil și clorura de benzil; cu aceștia se formează alilbenzen și difenilmetan:



7. Alchilarea nucleului aromatic, catalizată de AlCl_3 și de alți catalizatori electrofili. a. Clorura de aluminiu are extraordinara proprietate de a cataliza reacțiile hidrocarburilor aromatice cu compuși halogenați. Astfel, benzenul reacționează cu clorura de etil, la temperatura, camerei, cu degajare de acid clorhidric și formare de etilbenzen (Friedel și Crafts, 1877):

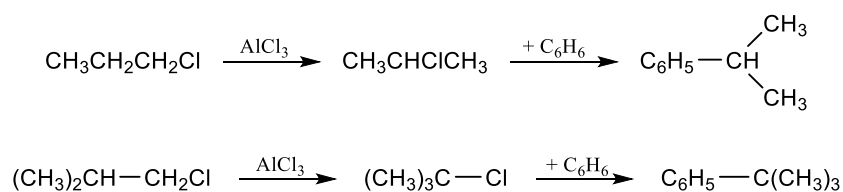


În reacțiile de acest fel, clorura de aluminiu se folosește în proporție mică (1/20-1/5 molară).

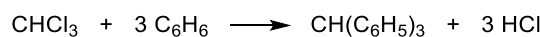
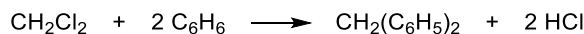
b. Produsul format în reacție se combină în general mai departe cu derivatul halogenat și dă omologi superiori. Astfel, în reacția de mai sus, alături de etilbenzen se obțin și dietil-, trietil-, până la hexaetilbenzen. Raportul în care se formează acești compuși depinde de proporțiile inițiale ale reactanților: un exces de benzen favorizează formarea produsului monosubstituit.

c. Reacția Friedel-Crafts este una din metodele sintetice cu cele mai variate aplicații. În loc de benzen se pot întrebuința toți omologii săi mono- și polinucleari, hidrocarburile aromatice cu inele condensate, precum și alți compuși aromatici. Se pot folosi pe de altă parte cei mai feluriți compuși halogenați ai alcanilor și cicloalcanilor, nu însă compușii halogenați aromatici, cum este clorbenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, în care halogenul este prea puțin reactiv.

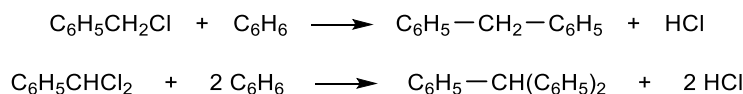
La halogenurile de alchil cu catene de trei atomi sau mai lungi și cu halogenul legat de un atom de carbon primar, clorura de aluminiu provoacă întâi o izomerizare: atomul de halogen se mută la un atom de carbon terțiar sau, în lipsa lui, la un atom secundar; din 1-clorpropan și benzen se obține, alături de *n*-propilbenzen, mult izopropilbenzen; din clorură de izobutil se obține numai *terț*-butilbenzen (G. Gustavson, 1878):



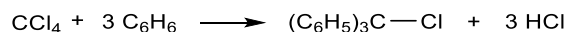
d. Compușii di- și polihalogenați alifatici reacționează la fel ca cei mono-halogenați. Diclorometanul și cloroformul dau difenilmetan și trifenilmetan, care sunt astfel ușor de obținut:



Aceste hidrocarburi polinucleare se pot obține și din compuși halogenați aromatici cu halogenul legat de catena laterală, cum sunt clorură de benzil și clorură de benziliden:



Nu este posibil însă a lega, prin această metodă, patru inele benzenice de același atom de carbon; din tetracloarmetan și benzen nu se obține decât trifenilclormetan:

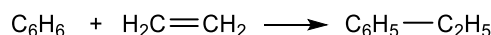


(Tetrafenilmetanul se obține pe altă cale, anume din trifenilclorometan și bromură de fenil-magneziu.)

Compușii halogenați cu atomi de halogen mai depărtați în catena reacționează ca și cei de mai sus; din dibrometan și benzen se obține 1,2-difenil-etanul sau dibenzilul:

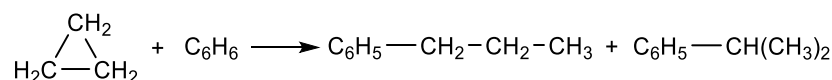


e. Alchenele se comportă, în reacția Friedel-Crafts, la fel ca derivații halogenați; din benzen și etenă se obține etilbenzen:



din ciclohexenă și benzen, ciclohexilbenzen etc. Reacția este, în aparență, o adiție a hidrocarbunii aromatice la dubla legătură alchenică, în fapt însă se produce întâi o adiție de acid clorhidric (provenit ca urme din hidroliza parțială a clorurii de aluminiu) la dubla legătură și se formează un compus halogenat (reacție catalizată și ea de clorură de aluminiu). Urmează o reacție Friedel-Crafts normală între acest compus și hidrocarbura aromatică.

Ciclopropanul reacționează cu benzenul dând *n*-propilbenzen și izopropilbenzen:

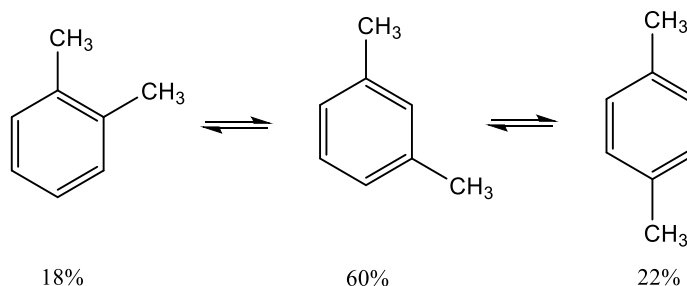


f. În loc de halogenuri de alchil se pot folosi, pentru alchilarea compușilor aromatici, alcoolii și anii derivați funcționali al lor, cum sunt esterii și eterii. Deosebit de reactivi sunt alcoolii terțieri, de ex. alcoolul butilic terțiar, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$; mai puțin reactivi sunt alcoolii secundari, de ex. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; încă și mai puțin reactivi, alcoolii primari (cel mai puțin reactiv este CH_3OH). Alcoolul benzilic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, deși un alcool primar, este însă deosebit de reactiv la această reacție.

g. În afară de clorură de aluminiu mai au activitate catalitică, în reacții de alchilare ale nucleului aromatic cu cloruri sau bromuri de alchil, o serie de alte halogenuri metalice, și anume (în ordinea aproximativă a activității descrescânde): AlBr_3 , AlCl_3 , CaCl_2 , SbCl_5 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BiCl_3 , BCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2 .

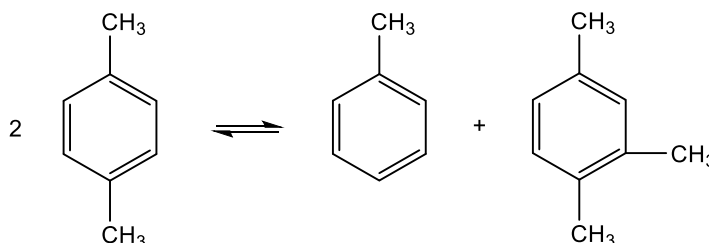
Fluorura de bor, BF_3 , este un catalizator de alchilare puternic, însă numai când agentul de alchilare este o fluorură de alchil sau un alcool. De asemenea se folosesc cu bune rezultate drept catalizatori acidul sulfuric, acidul fosforic și acidul "polifosforic" (soluție de P_2O_5 , în H_3PO_4); aceștia servesc mai ales la alchilarea benzenului cu alchene (cu excepția etenei) și cu alcoolii secundari și terțieri. Se obține industrial, în mari cantități, izopropilbenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, din benzen și propenă, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, în prezența acidului sulfuric de 85-96 %, la temperatura obișnuită sau puțin ridicată, sau în prezența acidului fosforic depus pe kieselgur, la 275°.

h. În reacțiile de alchilare ale nucleului aromatic de tipul celor descrise mai sus au loc, sub acțiunea prelungită a catalizatorului sau atunci când temperatura este prea ridicată, reacții de izomerizare tinzând către echilibru:

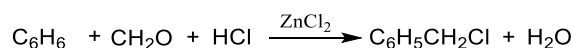


Cifrele de sub formulele de mai sus reprezintă concentrațiile la echilibru (la 100°), așa cum rezultă din calculul termodinamic. În soluție de HF anhidru, cu o cantitate mică de BF₃ drept catalizator, se atinge practic echilibrul xilenilor (19% *orto*; 57% *meta*; 24% *para*; McCauley și Lien, 1952). Reacția aceasta se aplică industrial, pentru a transforma m-xilenul în *o*- și *p*-xilenii mai valoroși. Se utilizează un catalizator de silicat de aluminiu și zirconiu, la cca. 550°. *p*-Xilenul se izolează prin înghețare, iar *o*-xilenul prin distilare fracționată.

În condiții mai energice se produce o dispropoționare:



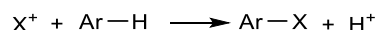
8. Clorometilarea hidrocarburilor aromatice. Prin tratarea benzenului cu formaldehidă și acid clorhidric gazos, în prezența clorurii de zinc, se obține clorură de benzii (G. Blanc, 1923):



În modul acesta se pot clorometila și alte hidrocarburi aromatice, compușii halogenați aromatici și unii fenoli.

Mecanismul substituției aromatice (electrofile). Reacțiile de substituție obișnuite ale compușilor aromatici (p. 304) decurg prin atacul unor *reactanți electrofili*. Se mai cunosc substituții aromatice nucleofile și substituții prin radicali liberi.

1. O substituție electrofilă poate fi reprezentată prin ecuația generală schematizată:

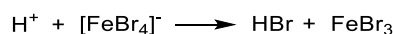
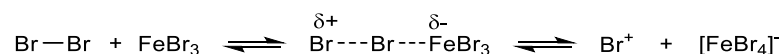


în care un proton, din compusul aromatic ArH, este înlocuit prin reactantul electrofil X⁺.

De obicei reactanții (agenții de substituție) utilizați în reacțiile de substituție aromatică (halogenare, alchilare, nitrare, sulfonare, acilare, cuplare cu diazo-derivați etc.) nu reacționează cu compusul aromatic dacă nu este de față un acid tare sau un catalizator. Rolul acestuia este de a transforma agentul de substituție într-o formă activă, electrofilă, reprezentată mai sus prin X⁺.

De aceea este util să se distingă două etape consecutive ale reacțiilor de substituție: producerea formei active electrophile, printr-o reacție (de obicei de echilibru) a agentului de substituție cu mediul de reacție (acid tare sau catalizator) și reacția de substituție propriu-zisă. Ne vom ocupa aici numai de reacțiile de halogenare și de alchilare (v. și substituția fenolilor p. 493; sulfonarea p. 530; nitrarea p. 536; cuplarea compușilor diazoici p. 609).

2. *Formele active ale agenților de substituție.* Clorul sau bromul nu reacționează direct cu benzenul uscat, la temperatura camerei (și la întuneric), dar o reacție energetică începe imediat dacă se adaugă cantități catalitice de FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_3 etc. sau I_2 . Prezența fierului metalic este suficientă pentru a cataliza reacția, datorită halogenurii formate pe suprafața sa. Acțiunea aceasta catalitică a halogenurilor metalice a fost explicată prin tendința lor de a forma complecși cu ionii de halogen. Prin aceasta molecula de halogen este puternic polarizată, iar în prezența unui compus aromatic ea se rupe în ioni negativi, legați temporar de catalizator, și ioni pozitivi ce reacționează imediat cu compusul aromatic (P. Pfeiffer și R. Wizinger, 1928).

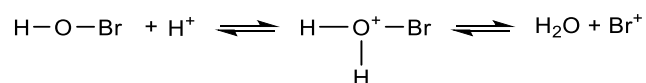


Oricât ar părea de curioasă apariția de ioni pozitivi, la elemente atât de înclinate spre formare de ioni negativi cum sunt halogenii, rolul celor dintâi ca intermediari în reacțiile de halogenare aromatică este sprijinit prin dovezi experimentale puternice, în primul rând prin determinări cinetice.

Acidul hipobromos nu reacționează cu benzenul (și cu alți compuși aromatici de reactivitate comparabilă) decât în prezență de acizi. Cinetica reacției este de ordinul III (E. A. Șilov, 1939):

$$v = k[\text{ArH}][\text{HOBr}][\text{H}^+]$$

De aici rezultă că reactantul electrophil propriu-zis este fie acidul conjugat al acidului hipobromos, fie ionul pozitiv de brom format prin ruperea acestuia:

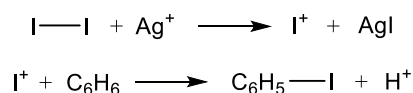


Lucrându-se cu compuși aromatici mai reactivi (fenol, anisol) (și cu acid hipocloros), viteza de reacție devine independentă de concentrația acidului și a compusului aromatic, fiind proporțională numai cu concentrația acidului hipohalogenos (E. D. Hughes, P.B. de la Mare 1950):

$$v = k[\text{HOCl}]$$

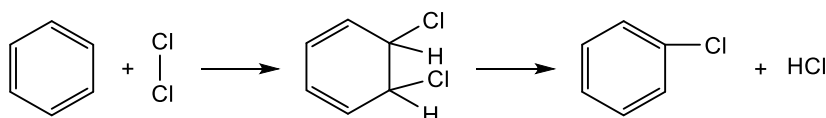
Etapele determinanta de viteză este, în cazul acesta, transformarea acidului hipocloros într-un agent de halogenare mai activ. Acesta nu poate fi decât ionul Cl^+ .

Sugestivă este și iodurarea benzenului catalizată de ioni de argint. Iodul se dizolvă în benzen fără a reacționa. Dacă se adaugă sulfat de argint în prezență de acid sulfuric se precipită iodură de argint și se formează iodbenzen. Cum precipitatul de iodură de argint conține un ion de iod negativ, cu benzenul nu poate reacționa decât un ion pozitiv (W. A. Waters, 1950):



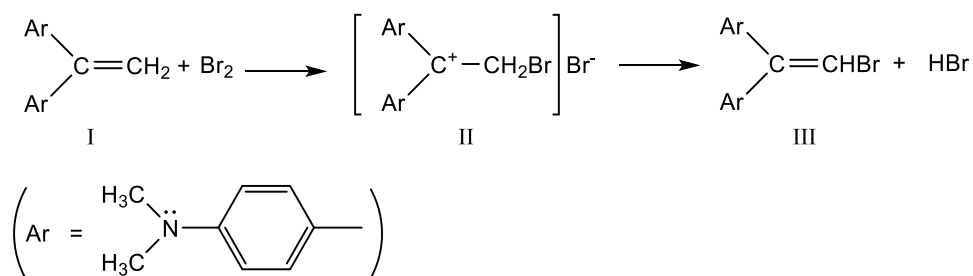
S-au putut izola săruri ale ionilor pozitivi de iod și de brom, legați coordinativ de piridină: $[\text{I}(\text{pir})_2]^+\text{ClO}_4^-$ (S. N. Ușacov, 1931; L. Birkenbach, 1932).

3. *Substituția propriu-zisă. a.* O teorie anterioară teoriei electronice admitea că reacțiile de substituție la nucleul aromatic decurg printr-o adădire urmată de o eliminare:

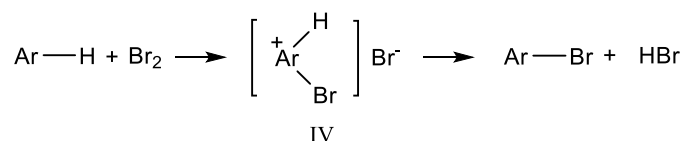


Se știe astăzi că asemenea adădii nu sunt posibile din motive energetice (p. 309). La acei compuși aromatici care formează compuși de adădire cu halogenii, aceștia nu sunt intermediarii substituției aromatice (p. 356).

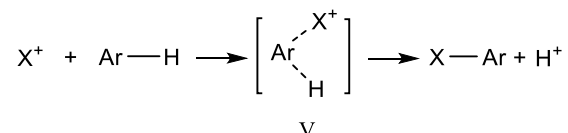
O indicație prețioasă privind mecanismul reacțiilor de substituție aromatică (precum și mecanismul adădii la dubla legătură alchenică) au obținut Pfeiffer și Wizinger în 1928 studiind reacția di-(*p*-dimetilaminofenil)-etenei (I) cu bromul. În locul unui produs de adădire obișnuit, se obține un compus cu caracter de sare (II), care elimină un proton trecând într-un produs de substituție (III):



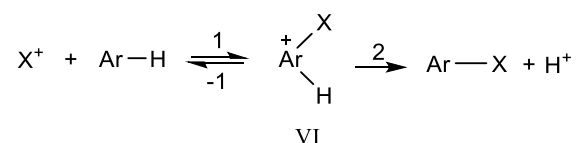
Reacția ia acest curs neobișnuit datorită conjugării dintre grupele Ar (*p*-dimetil-amino-fenil) prin care este stabilizat carbocationul II. Prin analogie s-a admis că bromurarea nucleului aromatic are loc printr-un intermediar ionic IV, similar celui de mai sus, dar mai nestabil:



b. Sunt două mecanisme posibile ale substituției electrophile: un mecanism de deslocuire directă (analog mecanismului $\text{S}_{\text{N}}2$; p. 186) în care momentul esențial este o stare de tranziție V:



și un mecanism în două etape, prima fiind adădii reactantului electrophil la nucleul aromatic, cu formarea unui intermediar VI (nestabil și în general neizolabil), a doua constând din eliminarea unui proton (cedat unei baze din mediul de reacție) de către acest intermediar:



Prin măsurători cinetice simple nu se poate distinge între aceste două mecanisme, dar s-a putut dovedi prin măsurarea vitezelor de reacție la benzen și alți compuși aromatici marcați cu izotopi ai hidrogenului că reacțiile de substituție electrofilă aromatică decurg printr-un intermediar de tipul VI cu viață scurtă. Particularitatea substituției aromatice electrofile constă deci în aceea că legătura nouă Ar-X se formează înainte de ruperea legăturii Ar-H.

Într-o reacție de deslocuire ca aceea de mai sus (la fel ca în mecanismul SN2), viteza de formare a legăturii X-Ar depinde de tăria legăturii Ar-H, care se rupe. Înlocuind hidrogenul cu deuteriu sau cu tritiu, viteza de reacție trebuie să fie mai mică (efect izotopic cinetic, p. 417). S-a dovedit prin bromurarea și nitrarea mai multor compuși aromatici că viteza de reacție rămâne aceeași când se înlocuiește hidrogenul din pozițiile reactive cu tritiu (L. Melander, 1950). La același rezultat s-a ajuns prin marcarea cu deuteriu. Mecanismul de deslocuire directă este deci exclus.

Variația energiei potențiale a reactanților, într-o reacție de deslocuire prin stare de tranziție, este reprezentată printr-o curbă cu un singur maxim (fig. 59a); apariția unui intermediar este indicată în curbă printr-un minim (*i* în fig. 59b) cu atât mai pronunțat în curba de energie potențială cu cât intermediarul este mai stabil. Când se formează sau când se descompune intermediarul, sistemul trece două bariere de energie sau stări de tranziție (maximele 1 și 2). Dacă legătura Ar-X din intermediarul VI se rupe mai încet decât legătura Ar-H ($k_2 > k_{-1}$), bariera de energie 1 este mai înaltă decât bariera 2 și nu se observă un efect izotopic, ca în cazul reacțiilor de bromurare și nitrare. Dacă dimpotrivă bariera 2 este mai înaltă decât bariera 1 ($k_2 < k_{-1}$) se va observa un efect izotopic. Cazul acesta se întâlnește în reacțiile reversibile (sulfonare, iodurarea fenolilor; v. p. 530 și 496), atunci când legătura Ar-X este mai slabă decât Ar-H (de ex. în reacția de mercurare) sau atunci când, din cauza îngrămădirii substituenților în moleculă, formarea legăturii Ar-X este împiedicată steric.

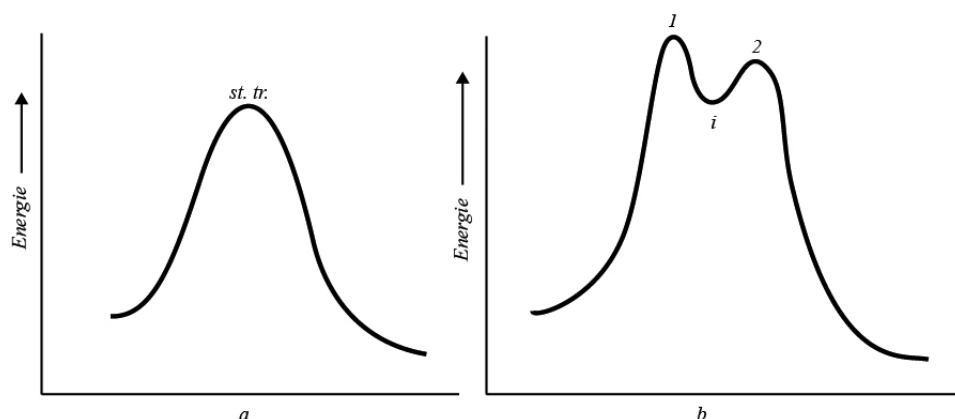
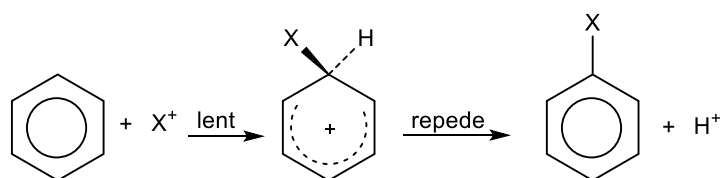
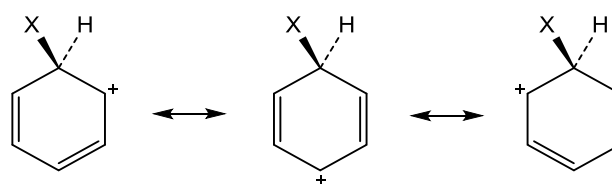


Fig. 59. Variația energiei potențiale în cursul unor reacții decurgând:
a - prin deslocuire directă (stare de tranziție); b - printr-un intermediar, *i*.

În intermediarul substituției aromatice electrofile, substituenții X și H sunt legați de unul din atomii de carbon ai nucleului prin legături σ . Acest atom de carbon trece de la starea de hibridizare sp^2 la starea sp^3 , dobândind simetrie tetraedrică. Cei doi substituenți X și H sunt deci situați într-un plan perpendicular pe planul inelului (Ingold, 1941; Wheland, 1942):

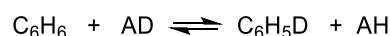


La formarea legăturii X-Ar, doi din cei șase electroni π ai nucleului aromatic se localizează la un atom de carbon. Prin aceasta sextetul aromatic este desființat, iar cei patru electroni rămași se repartizează între cinci atomi de carbon, formând un *cation pentadienic* (comparabil cu un cation alilic, p. 398). Acesta poate fi formulat în modul arătat mai sus, sau prin următoarele structuri limită:



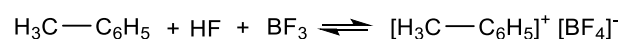
Formarea cationului pentadienic nu cere decât un consum mic de energie, căci energia de conjugare a acestui sistem conjugat (care după unele calcule mecanic cuantice este de 26 kcal/mol) compensează în mare măsură pierderea energiei de conjugare a benzenului (36 kcal/mol), așa că reacția trebuie să furnizeze numai diferența între aceste energii. În realitate multe reacții de substituție aromatică au loc cu energii de activare relativ mici. În timpul din urmă au putut fi izolați intermediari de acest tip în stare pură, după cum se arată mai departe.

4. *Bazicitatea hidrocarburilor aromatice.* a. Prin tratarea hidrocarburilor (și a altor combinații) aromatice, cu acizi tari deuterati, se produce un *schimb izotopic*, a cărui viteză crește cu tăria acidului:

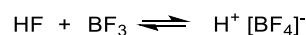


Această reacție este fără îndoială o substituție electrofilă aromatică, decurgând după mecanismul de mai sus, și în care protonul, respectiv deuterionul, joacă același rol ca reactantul electrofil X.

b. O substanță care poate lega un proton este o bază; ajungem astfel la concluzia că hidrocarburele aromatice sunt baze slabe. S-a observat formare de săruri între multe hidrocarburi aromatice, în special polinucleare, și acizi anorganici tari, ca de ex. acidul sulfuric (v. cationul antracenului, p. 364). La hidrocarburele aromatice simple, fenomenul este acoperit de reacția de sulfonare. De aceea este mai ușor de observat formarea de săruri cu unii acizi complecși. Vom descrie o experiență tipică. O hidrocarbură aromatică, de ex. toluenul, nu se dizolvă în HF anhidru; de asemenea nu reacționează cu BF_3 . Dacă se introduce însă un mol de BF_3 într-un amestec de un mol toluen cu HF în exces, cele două straturi dispar și se obține o soluție omogenă a sării (D. A. McCaulay și A. P. Lien, 1951):



Formarea acestei sări se explică astfel: echilibrul între acidul fluorhidric și fluorura de bor este complet deplasat spre stânga:



Cu alte cuvinte, acidul fluoroboric *liber* practic nu există, fiindcă protonul nu poate exista în stare liberă nici nu poate fi legat de bor al cărui octet este complet. (Din același motiv nu poate exista un complex $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-)$, dar există un complex $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, adică o sare de oxoniu, $\text{H}_3\text{O}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$). Dacă însă este prezentă o bază pentru a lega protonul, se obține o sare, în modul arătat mai sus.

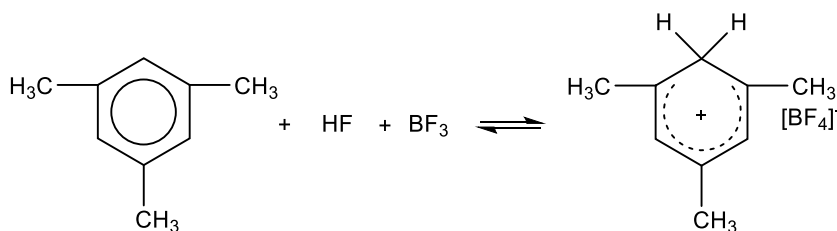
c. Bazicitatea metil-benzenilor variază mult cu numărul și poziția grupelor metil. Au fost măsurate (aproximativ) constantele de bazicitate ale hidrocarburilor aromatice, prin extracție selectivă cu un amestec de HF și BF_3 și prin măsurători de presiuni de vapori (McCaulay și Lien). Luând bazicitatea *p*-xilenului ca unitate, bazicitățile relative ale diferiților metil-benzeni sunt (după H. C. Brown, 1952):

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6$	$1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	$1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	$1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	$1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	$1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$
0,01	2	20	1	40	2800	8700

Benzenul este cel mai puțin bazic din serie. Dintre metil-benzenii izomeri, aceia cu grupele metil în poziția *meta* sunt cei mai bazici. Dintr-un amestec al celor trei xileni izomeri, *m*-xilenul mult mai bazic poate fi separat prin dizolvare în $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$.

S-a constatat paralelism perfect între bazicitatea metil-benzenilor și viteza reacției de clorurare (H. C. Brown, 1952) și a vitezei de schimb izotopic cu deuteriu (A. I. Șatenstein, 1956). Faptul nu este surprinzător căci fixarea unui proton, H^+ , și a unui ion Cl^+ , duce la complecși de același tip.

d. Remarcabilă prin tehnica experimentală desăvârșită este izolarea fluoroborajilor metilbenzenilor. Aceste săruri se obțin lăsând să reacționeze câte un mol din fiecare componentă, la temperaturi sub -25° (G. A. Olah, 1958), de ex., în cazul mesitilenului:



Fluoroborajii astfel obținuți formează cristale colorate galben intens (portocaliu la tetra-metil-benzeni). Punctele de topire (totodată puncte de descompunere) sunt, la fluoroboratul de toluen, -65° , de *m*-xilen, -55° și de mesitilen, -15° .

Metil-benzenii formează, în mod analog, la -80° , săruri cristalizate, colorate, cu AlCl_3 și HCl .

5. *Mecanismul alchilării nucleului aromatic (reacția Friedel-Crafts).* a. În stare de vapori, clorura și bromura de aluminiu sunt compuse din molecule dimere, Al_2Cl_6 și Al_2Br_6 . În stare solidă, clorura de aluminiu formează o rețea ionică; de aceea este practic insolubilă în dizolvanți ca sulfura de carbon și hidrocarburile aromatice. Bromura de aluminiu formează o rețea moleculară (Al_2Br_6); în consecință este ușor solubilă în dizolvanții nepolari, sub formă de molecule Al_2Br_6 .

La topire (p. t. 193° , sub presiune), rețeaua ionică a clorurii de aluminiu se distruge, dând naștere unui lichid sau unor vapori, compuși din molecule Al_2Cl_6 . Aceasta explică căldura de topire mare a acestei substanțe ($19,2 \text{ kcal/mol}$ față de $5,4 \text{ kcal/mol}$ la Al_2Br_6).

b. Cu halogenuri de alchil, RX , clorura și bromura de aluminiu formează complecși moleculari:



În acești complecși, halogenurile de aluminiu apar în formă monomerică, orbitalul vacant de la aluminiu fiind ocupat cu electroni neparticipanți de la halogenul X. S-a putut dovedi exact, prin măsurători de greutate moleculară și tensiuni de vapori, existența, la -78° , a unui complex $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{AlBr}_3$ solubil în CH_3Br (H. C. Brown, 1953). În mod similar,

fluorura de etil formează cu fluorura de bor un complex: $C_2H_5F \cdot BF_3$ (G.A. Olah, 1957). Este dovedit, prin măsurători de conductibilitate electrică, că acești complecși nu sunt ionizați decât cel mult în urme. De aceea, ei pot fi numiți “complecși covalenți”. (Păreră mai veche, că unii complecși binari de cloruri de alchil și $AlCl_3$ sunt ionizați, se datora unor reacții secundare de descompunere, în care se forma HCl .)

c. Pot fi imaginate două mecanisme ale reacției Friedel-Crafts. Conform unuia din ele, complexul covalent substituie direct compusul aromatic, printr-o reacție de deslocuire (stare de tranziție):



Forța motoare a acestei reacții ar fi atacul nucleofil al compusului aromatic, ArH , asupra grupeii alchil, R , a halogenurii de alchil, polarizată prin legarea de AlX_3 .

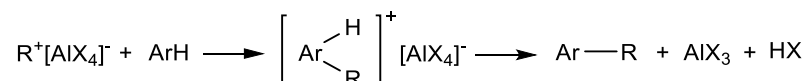
Argumentul principal în favoarea acestei teorii este cinetica reacției, care a fost găsită, în unele cazuri, de ordinul III (adică viteza de reacție este proporțională cu concentrația halogenurii de alchil, a compusului aromatic și a catalizatorului) (H. C. Brown, 1953):

$$v = k_3[RX][ArH][AlX_3]$$

Celălalt mecanism presupune formarea unui *complex ionizat*, între halogenura de alchil și halogenura de aluminiu (H. Meerwein, 1927; W. Dilthey, 1928):



Carbocationul organic, R^+ , reacționează apoi cu compusul aromatic, după schema generală a complexului intermediar:



Împotriva acestui mecanism pledează, în aparență, caracterul neionic al complecșilor $RX \cdot AlX_3$. Acesta are însă cauze analoage acelor care împiedică existența acizilor complecși $H[FB_4]$ și $H[AlX_4]$, în stare liberă. Este foarte probabil ca echilibrul:

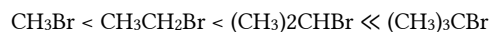


care, în absența compusului aromatic este mult-deplasat spre stângă, să se mute spre dreapta, atunci când un compus aromatic se combină ireversibil cu R^+ .

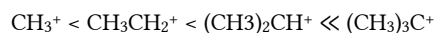
Această teorie este sprijinită de numeroase și variate fapte experimentale, rezumate în cele ce urmează:

d. Dacă se amestecă, la temperatură joasă, un compus RCl marcat cu clor radioactiv, cu clorură de aluminiu obișnuită și apoi se separă componentele, se găsește clorul radioactiv repartizat uniform între RCl și $AlCl_3$ (S. Z. Roginski, 1937). Aceasta înseamnă că, un anumit timp, cei patru atomi de clor au fost echivalenți; cea mai simplă explicație este că au făcut parte din anionul $[AlCl_4]^-$. La aceeași concluzie conduce și faptul că acidul clorhidric ce se degajă din reacția Friedel-Crafts între $(CH_3)_3CCl$ (cu clor marcat) și $AlCl_3$ (cu clor obișnuit) conține 25% clor radioactiv (F. Fairbrother, 1937).

e. Vitezele de reacție ale următoarelor bromuri de alchil, în reacția Friedel-Crafts cu benzen, variază în ordinea (H. C. Brown, 1956):



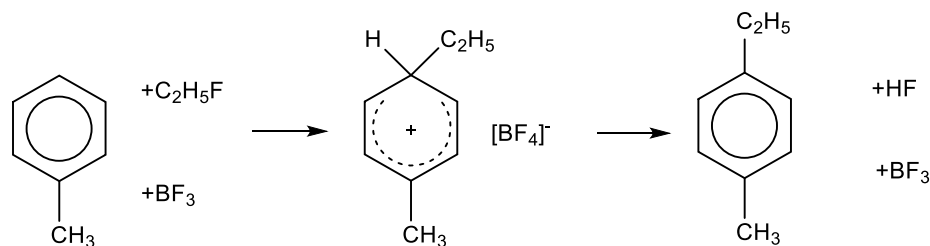
Aceasta este tocmai ordinea stabilității carbocationilor:



și ordinea în care cresc vitezele reacțiilor cu mecanism SN_1 , care au loc prin carbocazioni intermediari. Dacă reacția Friedel-Crafts ar avea un mecanism de deslocuire, analog mecanismului SN_2 , ordinea variației vitezelor de reacție ar trebui să fie cea inversă (v. p. 430).

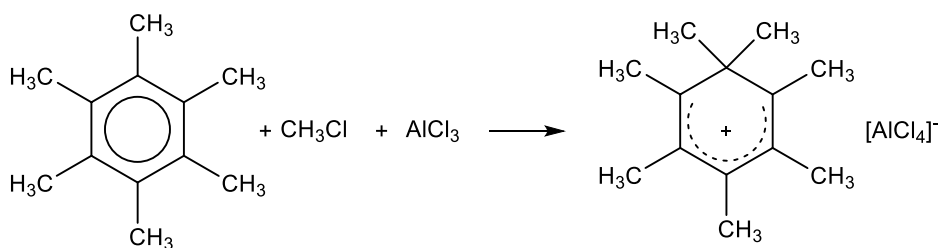
f. Izomerizarea grupelor alchil, în cursul reacției Friedel-Crafts (p. 330), nu poate avea loc altfel decât în cationi organici (v. detalii p. 469), care deci sunt intermediari ai reacției.

g. Au fost izolați, în stare pură cristalizată, complecși intermediari de substituție aromatică, de tipul discutat înainte. Astfel, din toluen, fluorură de etil și fluorură de bor, la temperatură joasă, se obține un complex cristalizat galben, cu punctul de topire (și descompunere) -80° , ce se transformă la slabă încălzire în *p*-etiltouen (G. A. Olah, 1958):



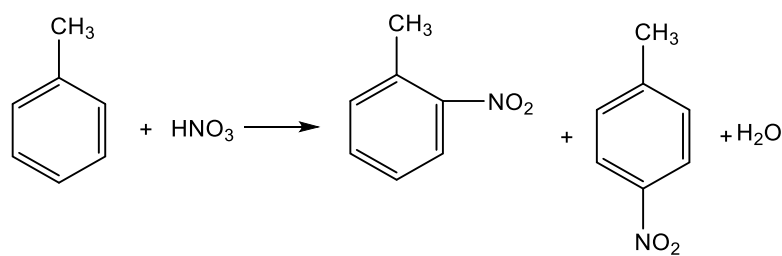
Analog a fost obținut complexul *m*-xilenului, roșu (p. t. -75°), și al mesitilenului, galben (p. t. -15°).

Prin tratarea hexametilbenzenului cu CH_2Cl și AlCl_3 , a fost obținută o sare ca cation de heptametilbenzen, destul de stabilă pentru a exista în soluție apoasă (Doering, 1958):

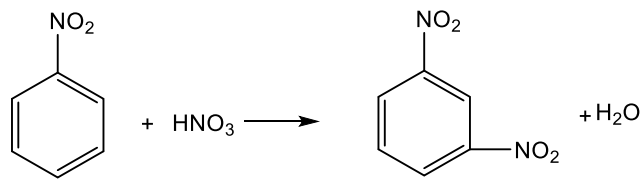


Efecte de orientare. Când se introduce un substituent în molecula unui derivat monosubstituit al benzenului, locul pe care-l ocupă noul substituent depinde numai de natura substituentului preexistent în benzen, nu și de a celui nou introdus.

Când se nitrează toluenul, se obține un amestec de *orto*- și *para*-nitro-toluen (cu puțin *meta*-nitrotoluen):



Prin nitrarea nitrobenzenului se obține *meta*-dinitrobenzen (și puțin din izomerii *orto* și *para*):

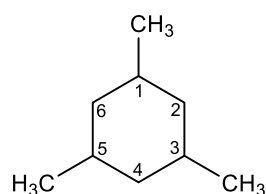


Se numesc substituenți de ordinul I, grupele care au, ca și grupa metil, tendința de a orienta substituția în pozițiile *orto* și *para*. Principalii sunt: CH₃, C₂H₅, C₃H₇ etc. (grupe alchil), F, Cl, Br, I, OH, OR, NH₂, NHR, NR₂.

Se numesc substituenți de ordinul II, grupele care orientează substituția în poziția *meta*: NO₂, SO₃H, COOH, CHO, COR, CN. După cum se vede, substituenții de ordinul I conțin numai legături simple și, cu excepția grupelor alchil, au electroni neparticipanți la atomul legat direct de nucleul aromatic. Substituenții de ordinul II conțin legături duble la atomul legat de nucleul benzenic. Regula aceasta nu este lipsită de excepții și are numai o valoare practică empirică.

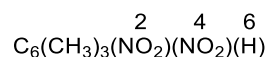
Substituenții de ordinul I (cu excepția halogenilor) ușurează substituția și în general măresc reactivitatea nucleului în care se află; substituenții de ordinul II au efectul contrar. Așa de ex., toluenul se nitrează mai ușor decât benzenul; dimpotrivă, nitrobenzenul se nitrează mai greu.

Substituenții din nucleul benzenic orientează substituția aromatică, măbind sau micșorând densitatea de electroni în anumite poziții ale nucleului. Această variație a densității de electroni este determinată de efectele inductive de conjugare și de hiperconjugare ale substituenților. Substituția (electrofilă) se produce cu viteza cea mai mare în pozițiile în care densitatea de electroni este maximă (v. discuția amplă a fenomenului în vol. II).

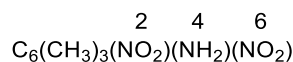


Determinarea poziției substituenților în nucleul benzenic. În anii care au urmat stabilirii formulei hexagonale a benzenului (1865) s-au făcut numeroase lucrări pentru determinarea poziției relative a substituenților în derivații di- și polisubstituiți ai benzenului (Ladenburg, Körner, Griess, Petersen, V. Meyer). Vom arăta pe scurt calea urmată, descriind întâi determinarea structurii 1,3,5-trimetilbenzenului sau mesitilenui. Din cauza formării mesitilenui prin condensarea a trei molecule de

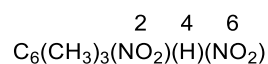
acetona (p. 329), este probabil ca această hidrocarbură să aibă o structură simetrică. Simetria mesitilenui se poate dovedi însă și exact, pe calea următoare: prin nitrare se obține dinitromesitilen, în care doi din atomii de hidrogen (2 și 4) au fost înlocuiți cu NO₂:



Prin reducere, una din grupele NO₂, pe care o vom însemna prin 4, este transformată în NH₂, și se obține un nitro-aminomesitilen. Această combinație se nitrează. A doua grupă NO₂ nu poate intra decât în poziția 6 și se obține un dinitro-aminomesitilen:

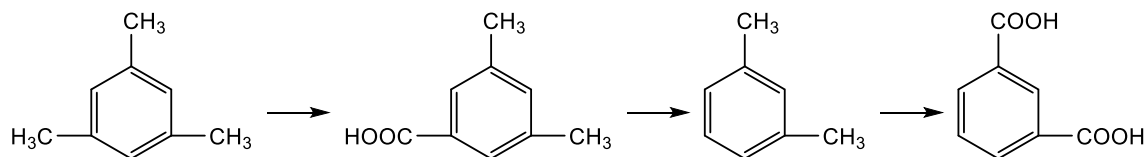


Dacă se înlocuiește în această combinație grupa NH₂ cu H (prin reacția diazotării) se obține un dinitromesitilen identic cu cel de la început:



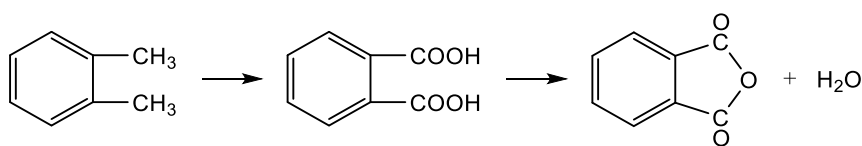
Atomul de hidrogen din poziția 4 este deci echivalent cu cel din 6. Prin reacții asemănătoare se demonstrează și echivalența atomului 2 cu 4, de unde rezultă că toți trei atomii de hidrogen sunt echivalenți. Urmează de aici că și cele trei grupe metil sunt echivalente, adică mesitilenul are structură simetrică.

Structura mesitilenului o dată cunoscută, s-a stabilit înrudirea acestei hidrocarburi cu *m*-xilenul. Prin oxidare reacționează una din grupele metil ale mesitilenului și se obține un acid. Prin decarboxilarea acestuia se formează un dimetil-benzen, care nu poate fi decât *m*-xilenul:

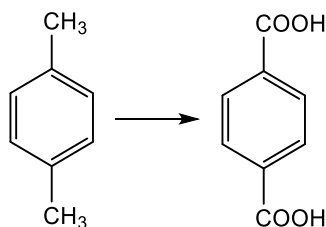


Prin oxidarea acestui xilen se obține un acid dicarboxilic, *acidul izoftalic*.

Structura unui alt xilen, izomer, se deduce din faptul că dă, prin oxidare, *acid ftalic* (diferit de acidul izoftalic):



În acidul ftalic cele două grupe COOH ocupă poziția *orto*, ceea ce rezultă din faptul că acest acid pierde ușor o moleculă de apă și dă o anhidridă internă. Cei doi izomeri ai acidului ftalic nu pot reacționa în felul acesta. Cel de-al doilea xilen este deci *o*-xilenul. Pentru cel de-al treilea xilen rămâne numai formula *p*-xilenului. El dă prin oxidare *acidul tereftalic*:

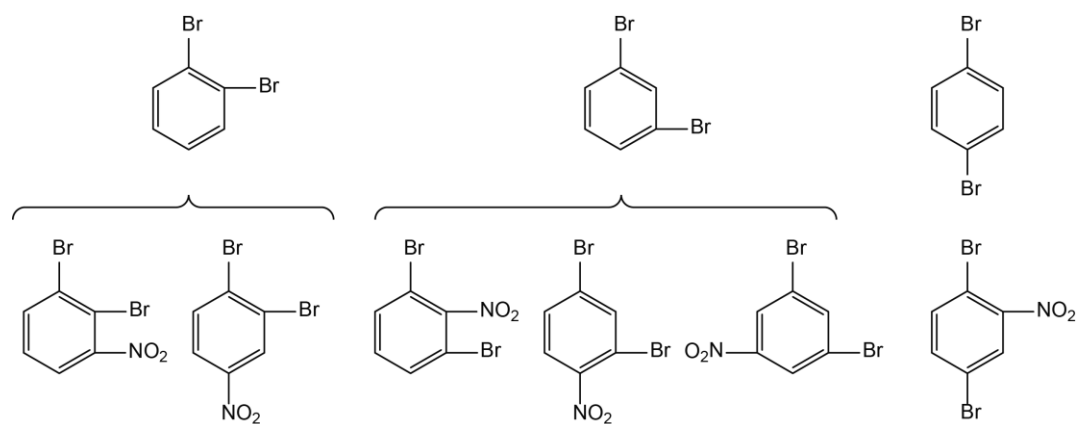


Prin asemenea reacții, în care structura compusului necunoscut se deduce prin transformarea lui în compuși cu structură cunoscută, s-au stabilit structurile a numeroase combinații aromatice.

Vom menționa acum o metodă absolută pentru stabilirea structurii derivaților disubstituiți cu grupe identice, ai benzenului, bazată pe următorul raționament: prin introducerea unui al treilea substituent, într-un derivat orto-disubstituit, pot rezulta doi derivați noi, izomeri.

Un derivat *meta*-disubstituit va da, în aceste condiții, *trei* derivați trisubstituiți, iar un derivat *para*-disubstituit nu poate da decât un singur derivat trisubstituit.

Așa de ex. dibrombenzenul lichid (p. f. 230°) dă prin nitrare doi nitro-derivați. El este deci izomerul *orto*. Un alt dibrombenzen (p. t. -1°, p. f. 224°) dă trei nitro-derivați diferiți și este izomerul *meta*. Dibrombenzenul solid (p. t. 89°) dă un singur nitro-derivat și nu poate fi decât forma *para*:



În mod asemănător s-a stabilit poziția grupelor NH_2 , în cele trei *fenilendiamine*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$: se cunosc șase acizi diamino-benzoici izomeri, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{COOH}$. Aceștia se decarboxilează ușor prin încălzire și dau fenilendiamine. Trei din ei dau aceeași fenilendiamină, cu p. t. 63° . Aceasta este derivatul *meta*. Doi din acizii diamino-benzoici dau fenilendiamina cu p. t. 99° , care este derivatul *orto*. Ultimul dă *p*-fenilendiamina, cu p. t. 140° .

HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE

Benzenul este un lichid incolor, cu un miros plăcut “aromatic”, cu p. f. 80° și p. t. $+5,5^\circ$. Densitatea sa și a omologilor săi (v. tabela 27) este mult mai mare decât a alcanilor și cicloalcanilor cu un număr egal de atomi de carbon în moleculă. La fel și indicele de refracție.

În apă, benzenul este practic insolubil. Cu dizolvanții organici, ca alcoolul, eterul, acetona și cu hidrocarburile lichide, se amestecă în orice proporție. Este un dizolvant mult întrebuințat pentru numeroase substanțe.

În benzenul obținut din gudroanele cărbunilor de pământ se găsesc mici cantități dintr-o combinație heterociclică conținând sulf, *tiofenul* (v. vol. II), care nu se poate îndepărta prin distilare, din cauza apropierei punctelor de fierbere, și nici prin cristalizare. Tiofenul este supărător pentru hidrogenarea catalitică, fiindcă este, datorită sulfului ce conține, o otrăvă pentru catalizator. Îndepărtarea tiofenului se face prin agitare cu acid sulfuric fumans, care sulfonează mai repede tiofenul decât benzenul, sau prin fierbere cu acetat mercuric, care se combină, de asemenea, mai ușor cu tiofenul.

Tabela 27

Constante fizice ale omologilor benzenului

Hidrocarbură	p.t.	p. f.	d_4^{20}
Benzen	$+5,525^\circ$	$80,102^\circ$	0,87896

Metilbenzen (toluen)	-95,18	110,56	0,8665
<i>o</i> -Dimetilbenzen (<i>o</i> -xilen)	-25,25	144,18	0,8800
<i>m</i> -Dimetilbenzen (<i>m</i> -xilen)	-47,87	139,08	0,8641
<i>p</i> -Dimetilbenzen (<i>p</i> -xilen)	+13,27	138,35	0,8610
1,2,3-Trimetilbenzen (hemimeliten)	-25,47	176,1	0,8947
1,3,4-Trimetilbenzen (pseudocumen)	-44,1	169,3	0,8762
1,3,5-Trimetilbenzen (mesitilen)	-44,8	164,7	0,8637
1,2,4,5-Tetrametilbenzen (duren)	+79,7	195,4	-
Pentametilbenzen	+53	231,4	-
Hexansetilbenzen	+166	263,8	-
Etilbenzen	-94,4	136,06	0,867
<i>n</i> -Propilbenzen	-99,2	159,5	0,862
<i>i</i> -propilbenzen (cumen)	-96,1	152,4	0,862
<i>n</i> -Butilbenzen	-81,2	183,3	0,860
<i>i</i> -Butilbenzen	-	170,1	0,867
<i>terț</i> -Butilbenzen	-58,1	168	0,867

Benzenul și tolueul au numeroase întrebuințări ca materii prime în industria chimică. *Xilenul* tehnic, obținut din gudroane, este amestecul celor trei izomeri. Prin distilare pe coloane de mare eficacitate se separă un amestec de *m*- și *p*-xilen, de *o*-xilenul care fierbe mai sus. Din amestecul de *m*- și *p*-xilen se separă cel din urmă prin înghețare, căci are un punct de topire mai înalt. *o*-Xilenul este utilizat pentru fabricarea acidului ftalic, iar *p*-xilenul, a acidului tereftalic.

În timpul din urmă au căpătat importanță ca materii prime industriale etilbenzenul și izopropilbenzenul (*cumenul*) (v. obținerea p. 330). Primul servește la fabricarea stirenului și a acetofenonei, cel de-al doilea la fabricarea fenolului și a metilstirenului. Izopropilbenzenul se obține prin condensarea benzenului cu propenă, sub acțiunea acidului sulfuric, a acidului fosforic sau a silicaților de aluminiu.

Cimenul, *p*-metil-izopropilbenzenul (p.f. 175°) apare în unele uleiuri eterice (uleiul de chimion, de eucalipt etc.) și este compusul de bază al multor terpenoide importante.

Stirenul, un lichid incolor cu p. f. 145°, se obține pe scară mare prin dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului:



Stirenul dă prin polimerizare polistirenul și prin copolimerizare cu butadienă cauciucul sintetic SKS sau Buna S. *α*-Metilstirenul, obținut prin dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului, servește la fabricarea unor varietăți de cauciuc sintetic, prin copolimerizare cu butadienă.

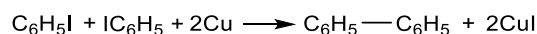
HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CU NUCLEE IZOLATE

Bifenilul sau difenilul și hidrocarburi cu structură analoagă. Bifenilul se obține conducând vapori de benzen, printr-un tub încălzit la 700° (M. Berthelot. 1866):

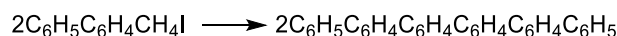


În această reacție se formează, alături de bifenil, în cantități mici, terfenil, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ și alți compuși construiți după același principiu, din nuclee benzenice legate unele de altele.

O altă metodă pentru obținerea bifenilului și a derivaților săi constă în încălzirea iodbenzenului cu cupru metalic fin divizat. la cca. 230° (Ullmann):

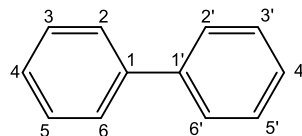


În mod asemănător se obține din 4-iodbifenil, *quaterfenilul*, și din iodterfenil, *sexifenilul*:



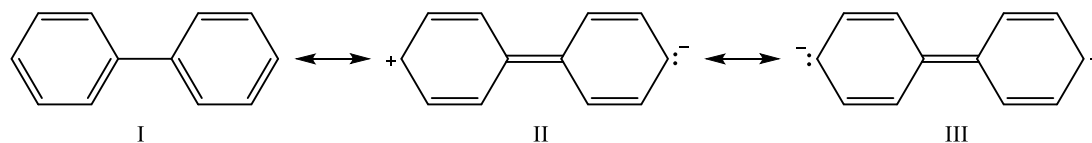
Cuprul are proprietatea specifică de a labiliza atomii de halogen legați de nuclee aromatice, probabil prin formarea intermediară de aril-cupru. Folosirea sodiului metalic în loc de cupru, în această reacție, duce la randamente mici.

Bifenilul cristalizează în foițe lucioase (p. t. 70,5°; p.f. 254°) cu miros aromatic caracteristic.



Prin măsurători de distanțe interatomice și de unghiuri de valență s-a stabilit că cele două inele ale bifenilului sunt coaxiale, adică pozițiile 4, 1, 1', 4' sunt situate pe o dreaptă.

Între cele două inele ale bifenilului poate exista, conform teoriei, o conjugare, redată prin structuri limită de felul:



În afară de structuri de tipul I, în care fiecare din cele două inele posedă conjugare aromatică normală, independentă, mai sunt posibile și structuri de tipul II și III, în care deplasarea de electroni are loc între cele două inele benzenice. Conjugarea aceasta este însă slabă, după cum reiese din faptul că energia de conjugare, de 74 kcal/mol, este numai puțin mai mare decât dublul energiei de conjugare a benzenului. Distanța C-C dintre inelele benzenice este 1,48 Å, egală cu a legăturii C-C din butadienă.

Conjugarea dintre inelele bifenilului este slabă din două cauze, una de natură electronică (structurile cu sarcini despărțite, ca II și III, contribuie puțin la repartiția electronilor în molecule în starea fundamentală), alta de natură sterică. Într-adevăr, cele două inele benzenice ale bifenilului pot suferi mișcări de rotație în jurul legăturii 1-1'. Când cele două inele sunt situate în același plan, atomii de hidrogen din pozițiile 2,2' precum și cei din 6,6', se află la 1,8 Å unul de altul, adică la o distanță puțin mai mică decât cea corespunzând sumei razelor Van der Waals ale atomilor de hidrogen (2,0-2,4 Å). Din cauza respingerii dintre atomii de hidrogen, inelele benzenice ale bifenilului sunt răsucite unul față de celălalt. Structurile II și III presupun coplanaritatea celor două inele benzenice. Conjugarea este deci

maximă când inelele sunt coplanare; ea este nulă, când planurile lor formează un unghi diedru de 90° ("inhibiție sterică a conjugării"). Conjugarea conform structurilor II și III stabilizează moleculele. În consecință, moleculele adoptă conformația cu unghiul diedru cel mai mic posibil, compatibil cu razele van der Waals ale substituenților din pozițiile 2,2'.

Studiile cristalografice cu raze X arată că în cristalul de bifenil inelele sunt coplanare. Forțele de rețea sunt deci suficiente pentru a învinge respingerile atomilor de hidrogen din pozițiile orto. În schimb la bifenil în stare gazoasă, planurile celor două inele formează un unghi diedru de 45° (O. Bastiansen; metoda difracției electronilor). La 2,2'-difluor-, 2,2'-diclor-, 2,2'-dibrom- și 2,2'-diiodbifenil, aceste unghiuri sunt de 60° , 72° , 75° și 79° ; la 2,2'-dinitro- și 2,2'-dicarboxibifenil, unghiurile diedre dintre inele sunt de 90° . Prin măsurători de momente electrice s-a stabilit că în compușii de felul 2,2'-dihalogeno-bifenilului, inelele sunt astfel înclinate reciproc în pozițiile lor de echilibru, încât cei doi atomi de halogen sunt situați de aceeași parte (și nu de partea opusă) a inelelor. Acest fapt se atribuie unor forțe de atracție van der Waals între cei doi atomi de halogen.

Spectrul în ultraviolet al bifenilului oferă informații importante cu privire la conjugarea dintre inele. În acest spectru apare o bandă de absorbție puternică, cu maxim la 249 mμ (și coeficientul de extincție $\epsilon = 15.000$). Aceasta este datorită unei stări excitate a moleculei la care contribuie, în proporție mai mare decât în starea fundamentală, conjugarea reprezentată prin structurile II și III. Introducerea chiar numai a unei singure grupe metil în poziția 2 deplasează maximul la 237 mμ (micșorând și coeficientul de extincție la 10.500). Dacă se introduce o a doua grupă metil, în poziția 2', deși molecula nu este scindabilă în enantiomeri, banda de absorbție caracteristică a bifenilului dispăre, iar spectrul de absorbție devine asemănător cu al *o*-xilenului (adică fiecare inel benzenic absoarbe independent; conjugarea dispăre).

S-a arătat în alt loc că prin introducerea de substituenți voluminoși în pozițiile 2 și 2' ale bifenilului, rotația liberă a inelelor în jurul axei comune este împiedicată, ceea ce dă naștere unei izomerii sterice, numită izomerie atropică (p. 37). Când substituenții nu sunt atât de voluminoși încât să împiedice complet rotația, aceasta poate avea loc la moleculele mai bogate în energie. Substanțele de acest fel pot fi scindate în enantiomeri, dar se racemizează după câțva timp. Un asemenea compus este scindabil în enantiomeri numai atunci când bariera de energie dintre cei doi enantiomeri (egală cu energia de activare a reacției de racemizare) este mai mare decât cca. 20 kcal/mol. Astfel la 1,1'-binaftil (p. 368), energia de activare a racemizării este de 22,5 kcal/mol, iar timpul de înjumătățire este de 13 min (la 50°).

Caracterul chimic al bifenilului este aromatic. În reacțiile de substituție electrofilă, ca nitrarea, clorurarea, sulfonarea, substituentul intră în poziția 4 și, într-o mult mai mică proporție, în poziția 2. Bifenilul se comportă deci ca un derivat al benzenului cu un substituent. de ordinul I (grupa fenil), care orientează substituția în poziția *orto-para*. La introducerea unui al doilea substituent, poziția ocupată de acesta depinde de natura primului substituent. Dacă acesta este o grupă NO_2 , SO_3H sau halogen, care dezactivează nucleul benzenic de care sunt legați, atunci substituentul al doilea intră în nucleul neocupat, de preferință, în poziția 4 și, într-o proporție mai mică, în poziția 2. De ex. prin nitrare energetică se obține 4,4'-dinitrobifenil. Dacă primul substituent este OH, al doilea substituent (de ex. NO_2) intră în același inel, în poziția 3.

Datorită extraordinarei sale rezistențe la temperatură ridicată, bifenilul se utilizează ca lichid transportor de căldură, pentru încălzirea aparatelor în industria chimică (de obicei amestecat cu difenil-eter). Unii derivați ai bifenilului sunt intermediari importanți în sinteza coloranților (v. "Benzidina").

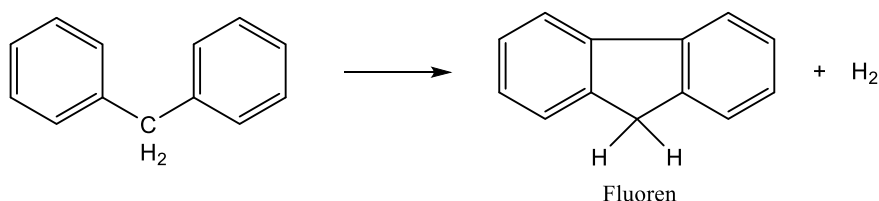
Prin sinteză au fost obținuți compuși cu mai multe inele benzenice legate în poziția *para*. Marea lor rezistență termică se poate vedea din punctele de topire și de fierbere ridicate:

	p.t.	p.f.
Terfenilul $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	209°	cca. 400°
Quaterfenilul $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5$	317	subl.
Quinquefenilul $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5$	389	-
Sexifenilul $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{C}_6\text{H}_5$	475	-

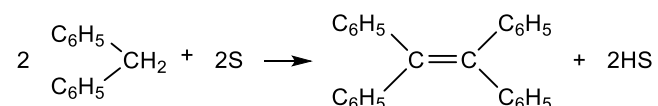
Se cunosc și compuși similari în care inelele sunt legate în pozițiile *meta* sau *orto*.

Fenil-metanii. Calea cea mai bună pentru prepararea difenilmetanului, a trifenilmetanului și a multor derivați de ai lor este reacția Friedel-Crafts.

Difenilmetanul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, formează cristale frumoase cu p.t. 27°, p.f. 262° și cu un miros plăcut de flori de portocal. Supus unei temperaturi înalte, de ex. condus în stare de vapori prin tuburi încălzite la roșu, difenilmetanul trece în fluoren:



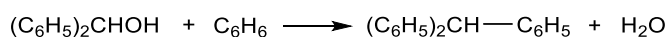
Încălzind difenilmetanul cu sulf la cca. 200°, dehidrogenarea ia un curs diferit și se formează tetrafeniletină:



Prin oxidarea difenilmetanului cu permanganat de potasiu și cu alți oxidanți se formează benzofenonă, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$. Oxidarea atacă deci grupa CH_2 , care se comportă ca o catenă laterală în derivații monociclici.

Trifenilmetanul, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$, formează cristale incoloro cu p.t. 92,5°. Din benzen cristalizează cu o moleculă de benzen de cristalizare, pe care-l pierde la încălzire. Din cauza influenței grupelor fenil, atomul de hidrogen metanic se bucură de o reactivitate deosebit de mare. El se oxidează ușor trecând în alcoolul respectiv, trifenilcarbinolul, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$; se clorurează și se bromurează dând trifenilclorometanul și trifenilbrommetanul.

Trifenilmetanul se obține printr-o reacție Friedel-Crafts (v. p. 330), sau prin condensarea difenilmetanolului cu benzen, sub acțiunea acidului sulfuric:

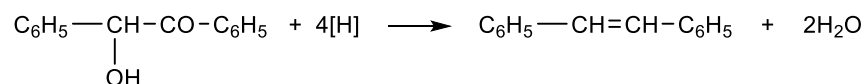


Trifenilmetanul este substanța de bază a unei importante clase de coloranți.

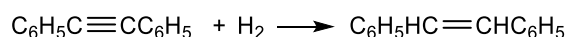
Derivații difeniletanului simetric. *Difeniletanul simetric*, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, sau *dibenzilul*, se obține cel mai bine printr-o reacție Friedel-Crafts; cristale incolore cu p.t. 52° ; p.f. 285° .

Difeniletena simetrică sau *stilbenul*, $C_6H_5CH=CHC_6H_5$, apare în două forme izomere geometrice: izomerul *trans*, solid (p.t. 124° ; p.f. 306°) și izomerul *cis*, lichid (p.t. 5°).

Stilbenul obișnuit, *trans*, se obține cel mai ușor prin reducerea benzoinei cu zinc amalgamat:

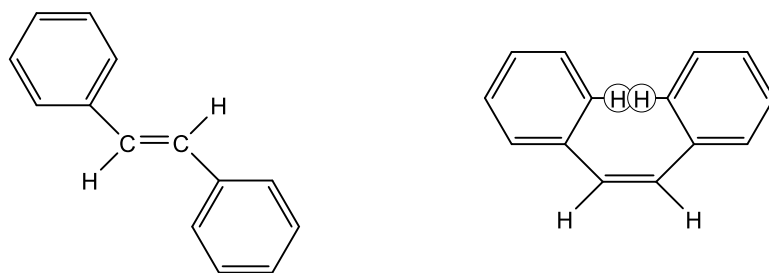


Izomerul *cis* sau *izostilbenul* se formează prin hidrogenarea catalitică parțială a tolanului:



Stilbenul este forma stabilă, săracă în energie. Izostilbenul tinde să se transforme în stilben, de ex. prin încălzire la 170° sau sub influența unor catalizatori (v. vol. II, "Stereochimia II"). Dimpotrivă, stilbenul nu se poate transforma în izostilben decât prin absorbție de energie sub formă de lumină ultravioletă.

Căldura de hidrogenare a izostilbenului este cu 5,7 kcal/mol mai mare decât a stilbenului. Această diferență mare în comparație cu a altor alchene izomere *cis-trans* (de ex. 1,0 kcal/mol la 2-butene; v. p. 137) este datorită unui efect steric. În timp ce molecula izomerului *trans* este plană, în izomerul *cis* cele două inele benzenice sunt rotite față de planul dublei legături din cauza interferenței atomilor de hidrogen din pozițiile *orto*. În consecință, în izostilben, conjugarea între inelele benzenice și dubla legătură este împiedicată steric, molecula este destabilizată cu energia acestei conjugări. Efectul acesta se recunoaște și în spectrul în ultraviolet.



Stilbenul reacționează normal cu reactivii dublei legături, dar unele reacții de adiție decurg cu viteze mici. Nu se polimerizează decât greu.

Difenilacetilena (tolanul) se obține prin metoda generală de introducere a triplei legături (p. 284), pornindu-se de la stilben:



Tolanul se poate prepara și din dihidrazona benzilului (v. reacțiile, p. 617). Formează cristale incolore cu p.t. 60,9°; p.f. 300°.

VIII. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CONDENSATE

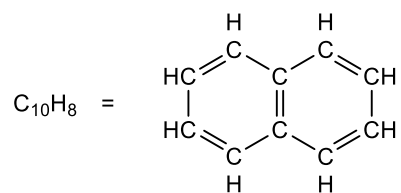
O clasă vastă și importantă de hidrocarburi, numite *hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate*, conțin două sau mai multe inele aromatice unite prin câte doi atomi de carbon comuni.

1. NAFTALINA

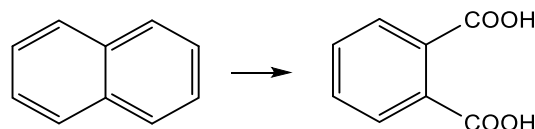
Cea mai simplă hidrocarbură din această serie, naftalina, $C_{10}H_{12}$, cristalizează în foițe incolore cu p. t. 80,3° și p. f. 218°. Sublimă cu mult înainte de punctul de fierbere și se evaporă repede chiar la temperatura obișnuită. În apă este insolubilă; se dizolvă ușor în dizolvanții organici.

Problema structurii naftalinei are, ca și a benzenului, două aspecte: unul privește scheletul, adică felul cum sunt legați atomii de carbon și de hidrogen, celălalt se referă la natura și poziția dublelor legături.

Scheletul naftalinei este compus din două inele benzenice, condensate prin două valențe *orto* ale unuia din ele. Cei opt atomi de hidrogen sunt legați de opt atomi de carbon, iar doi atomi de carbon nu poartă hidrogen:

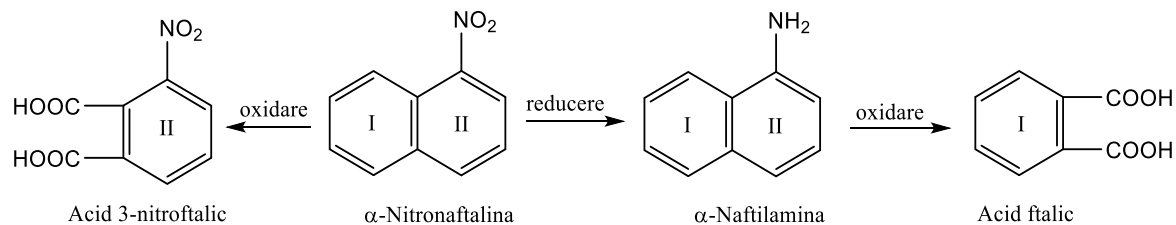


Dovada principală a acestei formulări este reacția de oxidare parțială, care rupe unul din inele și duce la acidul ftalic (C. Graebe, 1866):

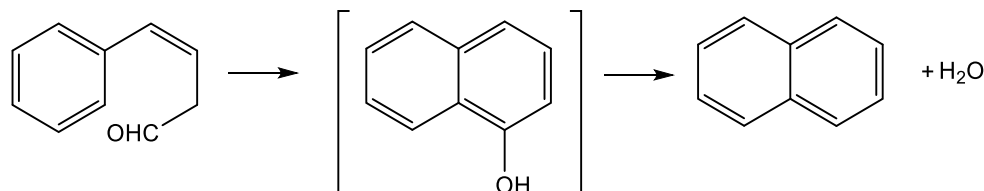


În acidul ftalic se regăsește unul din nucleele benzenice ale naftalinei. Cel de-al doilea nucleu a fost pus în evidență prin oxidarea unui derivat al naftalinei, α -nitronaftalina. Grupa nitro este un substituent de ordinul II; ea micșorează reactivitatea nucleului în care se află. Oxidarea atacă

în consecință nucleul nesubstituit și se obține acidul 3-nitroftalic. Prin reducerea nitronaftalinei se obține α -naftilamina. Acest compus conține grupa NH_2 , care fiind un substituent de ordinul I mărește reactivitatea nucleului în care se află. Din α -naftilamină se obține prin oxidare acidul ftalic:

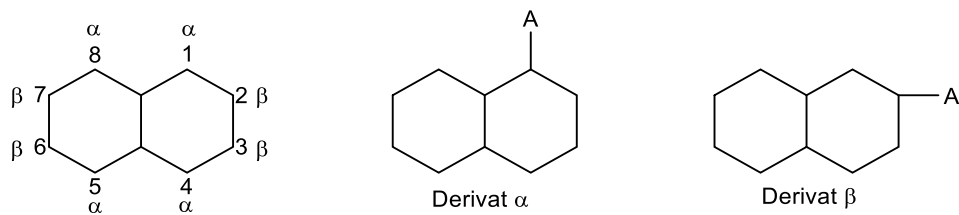


Formula de mai sus a scheletului naftalinei a fost confirmată prin numeroase sinteze. Una din ele pornește de la o aldehydă, care elimină apă prin tratare cu acizi tari, ciclizându-se:



Molecula naftalinei conține cinci duble legături, ceea ce rezultă din faptul că prin hidrogenare se obține o hidrocarbură saturată, decahidronaftalina, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, care conține în moleculă zece atomi de hidrogen mai mult decât naftalina, C_{10}H_8 . Despre repartizarea dublelor legături, sau mai exact a electronilor π , în nucleul naftalinei v. p. 352; în cele ce urmează se va utiliza, pentru descrierea reacțiilor naftalinei, formula clasică de mai sus (propusă de E. Erlenmeyer. 1866).

Numărul izomerilor la derivații substituiți. Din formula naftalinei rezultă că nu toate grupele CH ale acestei hidrocarburi sunt echivalente între ele, ca ale benzenului: sunt echivalente, pe de o parte, cele patru grupe din pozițiile 1, 4, 5 și 8, numite pozițiile α , și, pe de altă parte, cele patru grupe din pozițiile 2, 3, 6 și 7, numite pozițiile β . În consecință pot exista doi derivați monosubstituiți izomeri:



Atomii de carbon comuni celor două cicluri nu poartă hidrogen și deci nu pot lua parte la reacții de substituție. De aceea nu sunt numerotați în formulă. În derivații hidrogenați ai naftalinei, în care și acești atomi pot fi substituiți, ei se numesc pozițiile 9 și 10.

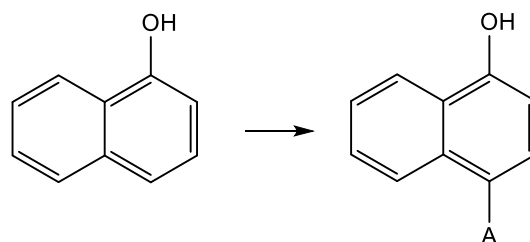
În ceea ce privește derivații disubstituiți sunt posibili 10 izomeri, când substituenții sunt identici, și 14, când sunt diferiți. Pozițiile 1,2 și 2,3, deși ambele *orto*, nu sunt echivalente. Poziția 1,8 se numește *peri*. Numărul izomerilor de poziție, la derivații naftalinei, este deci mult mai mare decât la derivații benzenului.

Proprietăți chimice. Reacțiile naftalinei se aseamănă mult cu ale benzenului. Naftalina este însă în general mai reactivă.

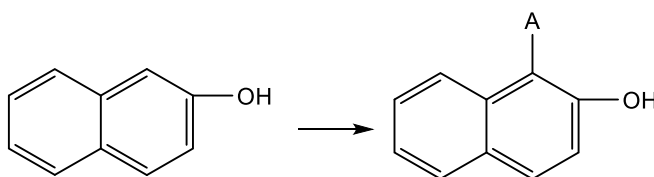
1. Reacții de substituție. Reacțiile cele mai numeroase și mai caracteristice ale naftalinei sunt reacțiile de substituție, ca și la benzen. Naftalina poate fi clorurată sau bromurată, nitrată, sulfonată, alchilată etc. și dă astfel naștere unui număr mare de derivați importanți din punct de vedere științific și tehnic. Acești derivați vor fi descriși în capitolele care tratează despre funcțiunile respective.

De remarcat este faptul că substituția se produce mai ușor în poziția α decât în β . Așa de ex., prin nitrare se obține α -nitronaftalina; prin sulfonare la temperatură joasă (sub 100°) se formează acidul α -naftalinsulfonic, iar prin bromurare α -bromnaftalina.

Când molecula conține un substituent de ordinul I, în poziția 1, acesta orientează în general substituția înspre poziția 4:

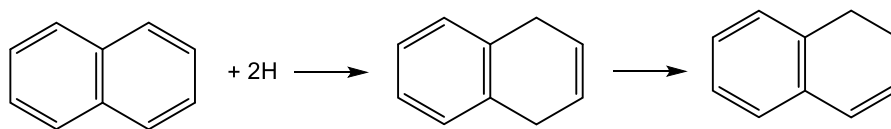


Același substituent, când se află în poziția 2, orientează de cele mai multe ori substituția înspre poziția 1, învecinată:



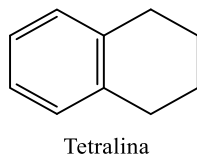
Aceste reguli au însă numeroase excepții.

2. Reacții de adiție. Naftalina are proprietăți mai puțin aromatice, mai nesaturate, decât benzenul, ceea ce se recunoaște din faptul că dă, mai ușor decât acesta, reacții de adiție. Caracteristic este faptul că se pot adăuna la naftalină, relativ ușor, doi atomi de hidrogen (ceea ce reușește și la benzen, în condiții drastice; v. p. 306). Astfel, prin tratarea naftalinei, în soluție alcoolică, cu sodiu, se obține 1,4-dihidronaftalina:



1,4-Dihidronaftalina se transformă, prin încălzire cu etoxid de sodiu, în 1,2-dihidronaftalină, care este deci cel mai stabil dintre cei doi izomeri.

Prin tratare energetică cu sodiu și alcool, se pot adăuna patru atomi de hidrogen la unul din nucleele naftalinei și se obține tetrahidronaftalina sau *tetralina*, $C_{10}H_{12}$.



Mai ușor se obține tetralina prin hidrogenare catalitică în fază lichidă, sub presiune de hidrogen, cu catalizator de nichel. Aceasta este și metoda industrială de preparare. Tetralina este un lichid cu p. f. 206° . La fel, dar mai încet, se obține și decahidronaftalina sau *decalina*, $C_{10}H_{18}$, sub forma amestecului celor doi stereoizomeri (p. 243).

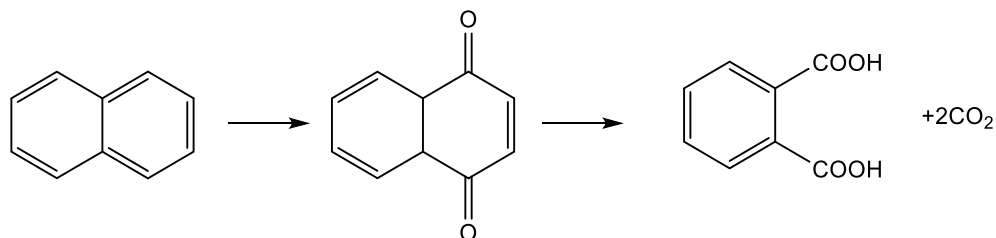
Caracterul chimic al tetralinei este acela al unei hidrocarburi benzenice cu catenă laterală saturată. Inelul aromatic se substituie normal; cel saturat se bromurează, oxidează etc. în pozițiile adiacente nucleului aromatic.

Naftalina adăunează clor la rece și la lumină, în absența catalizatorilor de halogenare, dând 1,4-diclor-1,4-dihidronaftalină și 1,2,3,4-tetraclor-1,2,3,4-tetrahidronaftalină (în prezență de catalizatori sau la cald se formează produși de substituție). Produșii de adăune elimină ușor HCl la slabă încălzire și dau, ca produși principali, 1-clor-, respectiv 1,4-diclor-naftalina.

Cu ozon reacționează numai unul din inelele naftalinei, la ambele duble legături, formându-se, după prelucrarea obișnuită, aldehydă ftalică și glioxal.

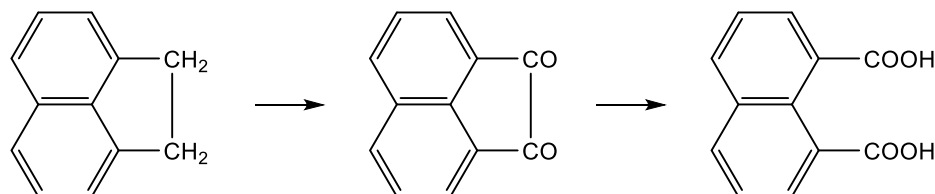
Despre reacția de adăune a sodiului metalic la naftalină (transfer de doi electroni), care are loc în pozițiile 1,4, v. "Compușii organici ai metalelor alcaline".

3. *Oxidarea naftalinei* se face mai ușor decât a benzenului și duce, după cum s-a spus, la acidul ftalic. Intermediar se formează α -naftochinona care, în anumite condiții, poate fi izolată:

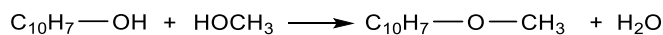


În omologii naftalinei însă, ca și în ai benzenului, se oxidează catena laterală, lăsând nucleul aromatic neatins. Ca exemplu menționăm oxidarea unei hidrocarburi triciclice, *acenaftenul*, care

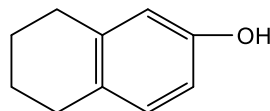
duce întâi la o dicetonă, *acenaften-chinona*, și apoi prin continuarea oxidării la acidul *peri-naftalin-dicarboxilic* sau *acidul naftalic* :



4. Caracterul mai puțin aromatic al naftalinei, în comparație cu al benzenului, se manifestă și în unele reacții ale derivaților ei. Astfel, naftolii se pot transforma în eteri, prin fierbere cu un alcool, în prezență de acid clorhidric (catalizator):



Această reacție se întâlnește și la alcoolii alifatici, nu însă la fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Dacă însă se hidrogenează unul din cele două nuclee ale naftalinei, celălalt dobândește caracter aromatic de același tip cu al derivaților benzenului.



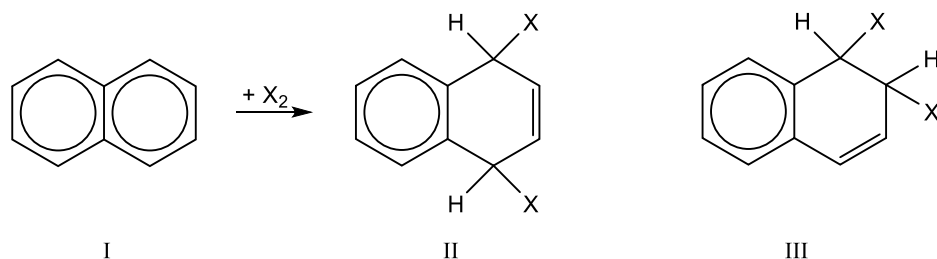
Astfel, tetrahidronaftolul, cu formula de mai sus, nu poate fi eterificat prin combinare directă cu un alcool. Naftilaminele au, de asemenea, proprietăți intermediare între proprietățile aminelor pur aromatice, ca anilina, și cele alifactice (Bamberger).

Structura și reactivitatea naftalinei. 1. Molecula naftalinei posedă zece electroni π . Toate proprietățile naftalinei arată că aceștia sunt repartizați simetric între cele două inele ale moleculei¹. Prin urmare starea aromatică a naftalinei este determinată de un “deceț” aromatic, conform regulii lui Hückel (pentru $n = 2$; v. p. 312).

Energia de conjugare a naftalinei, 61 kcal/mol, este sensibil mai mică decât dublul energiei de conjugare a benzenului (36 kcal/mol). Aceasta explică caracterul mai puțin aromatic al naftalinei, în comparație cu benzenul. Printr-o reacție de adiție, se desființează starea aromatică numai în unul din inele, celălalt inel dobândind un sextet de electroni π . De aceea, în trecerea de

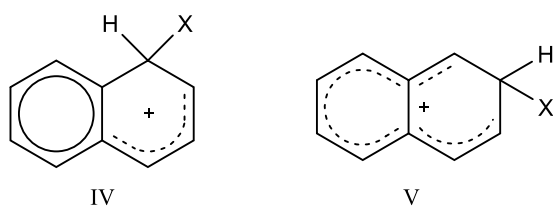
¹ Formula cu cercuri înscrisă, I, presupune că o pereche de electroni π este comună sextetelor aromatica ale ambelor nuclee.

la I la II, consumul de energie este numai de $61 - 36 = 25$ kcal/mol (față de 33 kcal/mol la benzen, v. p. 309). La trecerea de la I la III consumul de energie este chiar puțin mai mic, din cauza conjugării dintre inelul benzenic și dubla legătură (la stiren energia de conjugare este de cca. 1kcal/mol).



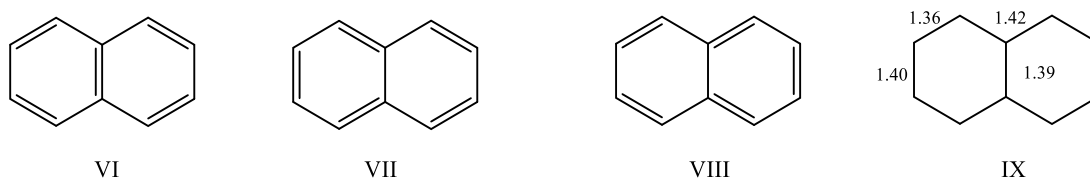
În concordanță cu acestea, hidrogenarea primei duble legături a naftalinei nu numai că nu este endotermă, ca la benzen, dar este chiar exotermă cu câteva kcal/mol.

2. Reactivitatea mai mare a pozițiilor α ale naftalinei în reacțiile de substituție se explică în mod similar. Dacă se admite formarea unor complecși intermediari IV și V, analogi cu aceia ai benzenului (p. 336), este ușor de văzut că IV conține un nucleu benzenic adevărat și de aceea este mai stabil decât V care posedă o structură *orto*-chinoidă:



Experiența arată, într-adevăr (la reacțiile de substituție ce pot fi efectuate în ambele poziții), că energia de activare la substituția poziției β este cu 3-4 kcal/mol mai mare decât la substituția poziției α .

3. Prin cuplarea, doi câte doi, a celor zece electroni π ai naftalinei (conform regulilor metodei legăturilor de valență, p. 77), rezultă 42 structuri limită. Dintre acestea numai trei (VI, VII și VIII) sunt analoage structurilor Kekulé și sunt singurele pe care le vom lua în considerație aici.



În două din aceste structuri limită, legăturile α - β sunt duble. Este deci de așteptat ca aceste legături să aibă un caracter de dublă legătură mai pronunțat decât celelalte legături din moleculă (v. p. 87). Atât comportarea chimică (adiția ozonului și a esterului diazoacetic se fac în pozițiile α - β cât și măsurătorile fizice confirmă această prevedere a teoriei. Analiza cristalografică cu raze X a cristalelor de naftalină (J. M. Robertson) a arătat că molecula este plană, iar

legăturile din inel, deși toate în limitele distanțelor aromatice, sunt inegale, cele mai scurte fiind legăturile α - β (v. distanțele interatomice, în Å, în formula IX).

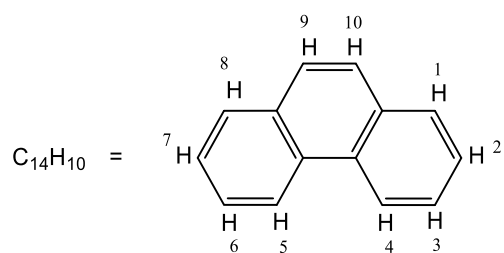
Derivați mai importanți. Primul termen al seriei, naftalina, este și cel mai important. Sursa aproape unică din care se procură sunt gudroanele cărbunilor de pământ, în care naftalina este conținută în proporție mare, de 6-8%. Omologii naftalinei, care se întâlnesc și ei în abundență în gudroane, nu au găsit întrebuințări până azi.

Naftalina este materia primă la fabricarea acidului ftalic, a naftolilor, a naftilaminelor și a multor altor derivați, printre care se numără coloranți prețioși. Tetralina și decalina servesc ca dizolvanți.

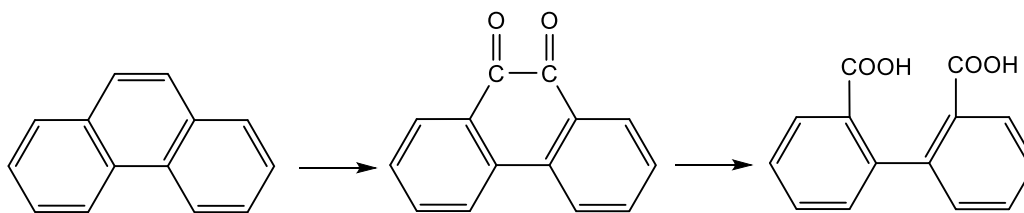
2. FENANTRENUL

Fenantrenul, $C_{14}H_{10}$ este o hidrocarbură solidă, incoloră, cristalizată în plăci, cu p. t. 100° și p. f. 340° . El se izolează din gudroanele cărbunilor de pământ, și anume din uleiul de antracen (p. 326) în care se găsește amestecat cu această hidrocarbură din urmă (R. Fittig; C. Glaser, 1872). În soluție arată o slabă fluorescență albastră.

Molecula fenantrenului conține trei nuclee benzenice condensate în modul următor:

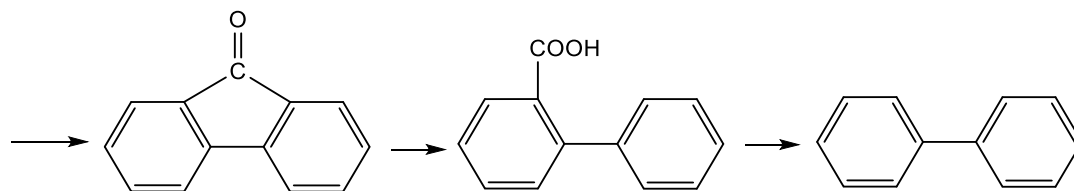


Dovezile pentru acest schelet decurg din reacții de degradare și din sinteze. Prin oxidare cu acid cronic, fenantrenul trece în *fenantren-chinonă*; prin oxidare în continuare cu apă oxigenată se obține *acidul o,o'-bifenil- dicarboxilic* sau *acidul difenic*:

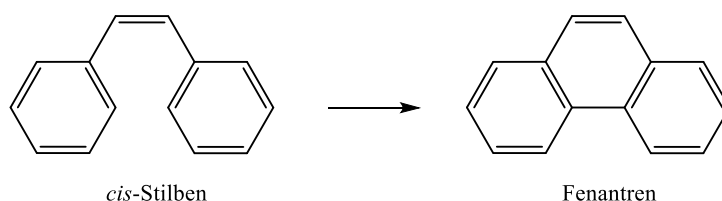


Structura acidului difenic a fost stabilită, între altele, prin distilarea sării lui de calciu, reacție care duce la o cetonă a fluorenilui, *fluorenona*.

Aceasta dă prin oxidare *acidul bifeni-carboxilic*, care prin decarboxilare trece în bifenil:

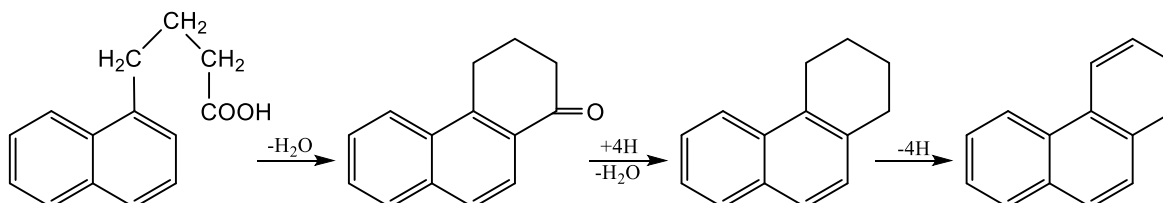


Reacțiile acestea arată că în fenantren există două inele benzenice legate între ele ca în bifenil. Nucleul fenantrenic conține, pe de altă parte, și scheletul stilbenului. La trecerea acestei hidrocarburi printr-un tub încălzit la 500° se formează fenantren. În cursul acestei reacții stilbenul (*trans*) suferă izomerizare în izomerul *cis* (Zelinski, 1929). *cis*-Stilbenul se transformă în fenantren și sub acțiunea luminii ultraviolete, de lungime de undă mai mică decât 313 mμ (Malory, 1962):



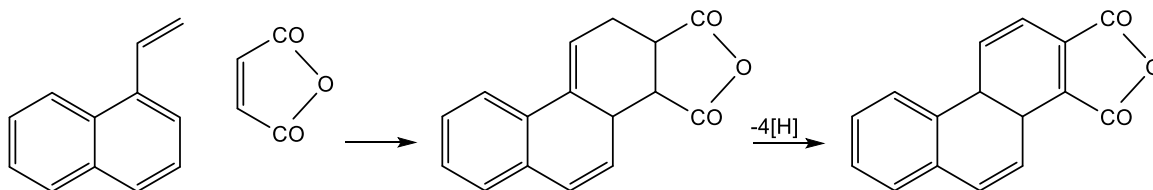
Fenantrenul se mai formează, în mici cantități, prin piroliza multor altor substanțe (componentă a gudroanelor).

Sinteze. Acidul naftalinbutiric trece, prin tratare cu acid sulfuric de 85%, în 1-ceto-1,2,3,4-tetrahidrofenantren. Prin reducerea acestei cetone cu zinc amalgamat și acid clorhidric (metoda Clemmensen, p. 232) se obține tetrahidrofenantrenul. Această hidrocarbură se dehidrogenează ușor, prin metodele arătate la p. 328, de ex. cu seleniu, și dă fenantrenul:



Se poate închide inelul fenantrenic, printr-o sinteză dien, pornind de la 1-vinilnaftalină și anhidridă maleică. Se obține întâi un derivat al tetra-hidrofenantrenului care trece, prin

dehidrogenare, în anhidrida acidului 1,2-fenantren-dicarboxilic:



Sinteza clasică a fenantrenului, după Pschorr, va fi descrisă în alt loc (p. 604).

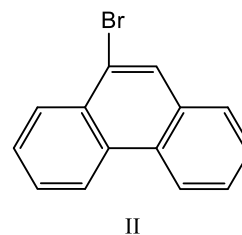
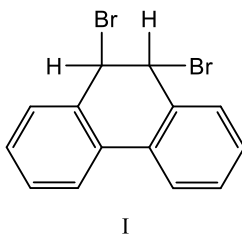
Proprietăți chimice. Fenantrenul are caracter aromatic, asemănându-se mult cu naftalina; este însă mai nesaturat decât aceasta (dă mai ușor reacții de adiție).

1. *Reacții de substituție.* Pot exista cinci derivați monosubstituiți ai fenantrenului (cu substituentul în pozițiile 1, 2, 3, 4 sau 9) și 25 derivați disubstituiți (cu doi substituenți identici). Din cauza acestui număr mare de izomeri posibili, reacțiile de substituție duc de obicei la amestecuri greu de separat și, de aceea, sunt de puțin folos practic.

Prin bromurare se obține 9-bromfenantren (v. mai departe). Prin nitrare cu nitrat de acetil (acid azotic dizolvat în anhidridă acetică) se obține un amestec de mononitro-derivați în proporția: 9-nitro- (36%), 1-nitro-(26%), 3-nitro- (22%), alături de izomerii 2-nitro- și 4-nitro-, în proporție mai mică. Prin sulfonare se obține un amestec de acizi 2-, 3- și 9-sulfonici, pe lângă puțin izomer 1. După cum se vede, poziția 9 este, într-o oarecare măsură, poziția preferată a substituției (la sulfonare au loc probabil și izomerizări, v. p. 531).

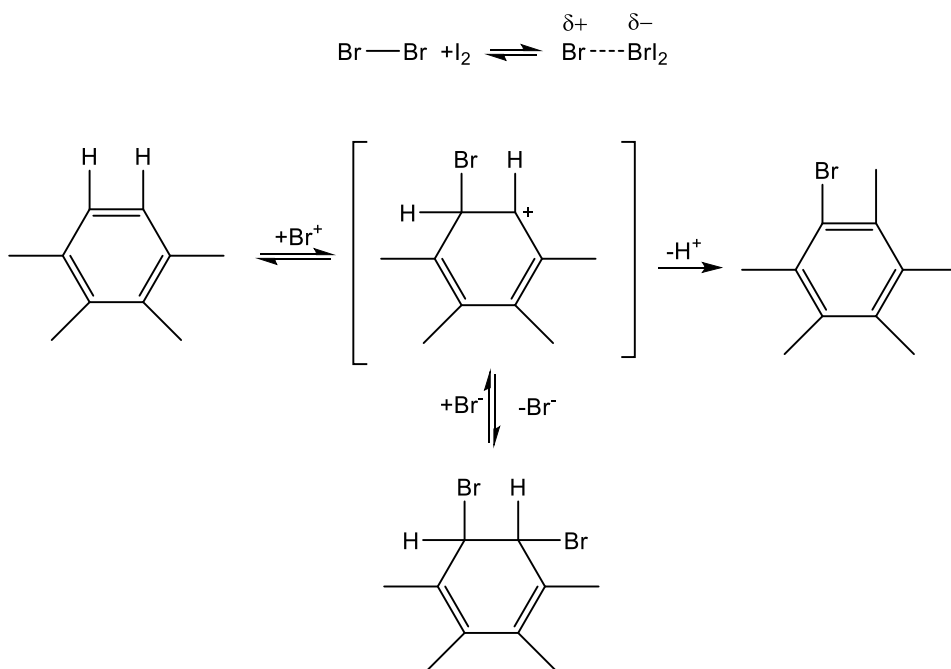
2. *Reacții de adiție.* a. Poziția 9,10 este cea mai reactivă în reacțiile de adiție. Ozonul și esterul diazoacetic reacționează exclusiv în această poziție. Oxidarea, după cum s-a arătat mai sus, atacă de asemenea poziția 9,10.

b. *Reacția cu bromul.* Bromul dă cu fenantrenul un produs de adiție (I), relativ stabil. Conservat câteva zile, mai repede încă la încălzire, acesta elimină HBr și dă 9-bromfenantrenul (II). (Clorul reacționează la fel.) S-a crezut, de aceea, că compusul I este intermediarul normal al substituției aromatice, în sensul teoriei clasice (v. p. 334). Cercetarea sistematică a arătat, mai târziu, inexactitatea acestei ipoteze.



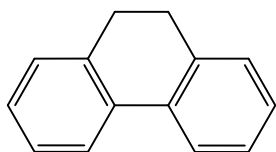
Adiția bromului la fenantren foarte pur și uscat, în soluție de tetraclorură de carbon la 25°, are loc (fără degajare de HBr) în curs de câteva zile și este o reacție reversibilă (s-a măsurat constanta de echilibru și viteza de reacție). Reacția este accelerată de lumină și oprită de difenilamină și de alți inhibitori. Fără îndoială că, în aceste condiții, adiția bromului la fenantren are un mecanism homolitic, prin atomi și radicali liberi, analog adiției clorului la benzen (p. 421).

Dacă în aceeași soluție de fenantren și brom, în CCl₄, se adaugă catalizatori, în cantități mici, ca AlCl₃, SbCl₅, SnCl₄ sau I₂ reacția ia un curs diferit: se degajă repede HBr (în 1-2 ore) și se formează produsul de substituție II. S-a putut dovedi că II nu provine din I prin eliminare de HBr, căci lăsând să stea I pur, cu iod, în soluție de tetraclorură de carbon, nu se degajă HBr. *Produsul de adiție I nu este un intermediar în formarea produsului de substituție II.* Formarea produsului II din fenantren, brom și urme de iod decurge deci pe altă cale. Cea mai plauzibilă este o cale ionică, în care iodul polarizează molecula de brom, în modul cunoscut:

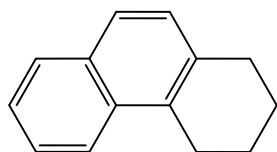


S-a putut dovedi, de asemenea, că intermediarul ionic de mai sus este în echilibru cu I, printr-o reacție ionică catalizată de I₂, însă numai în prezență de Br₂ (funcționând ca furnizor de ioni Br⁻). Aceasta dovedește că adiția (ionică) a bromului la dubla legătură 9,10 a fenantrenului și substituția poziției 9 decurg prin același intermediar cationic, în concordanță cu mecanismele binecunoscute, stabilite și pe alte căi (p. 334 și 421) (C. C. Price, 1936, 1946).

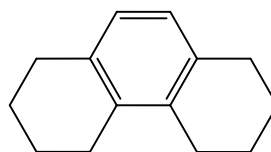
3. *Hidrogenarea fenantrenului.* Prin reducerea fenantrenului cu sodiu și alcool amilic se formează 9,10-dihidrofenantren (I), alături de 1,2,3,4- tetrahidrofenantren (II). Același amestec se obține și prin hidrogenarea catalitică. Compusul II, fiind un derivat de naftalină, formează un picrat greu solubil (v. vol. II) și poate fi astfel separat de I. Continuarea hidrogenării duce la un octahidrofenantren (III). Produsul hidrogenării totale este per-hidrofenantrenul, C₁₄H₂₄.



9,10-Dihidrofenantren (I)

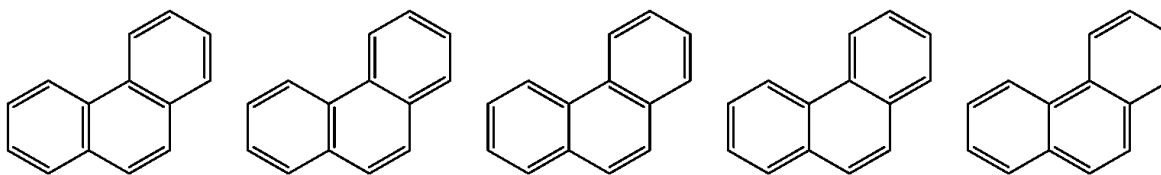


1,2,3,4-Tetrahidrofenantren (II)



1,2,3,4,5,6,7,8- Octahidrofenantren (III)

Structura fenantrenului. Din cele cinci structuri limită ale fenantrenului, patru au o dublă legătură în poziția 9,10. Se explică astfel caracterul de dublă legătură foarte pronunțat al legăturii 9,10.



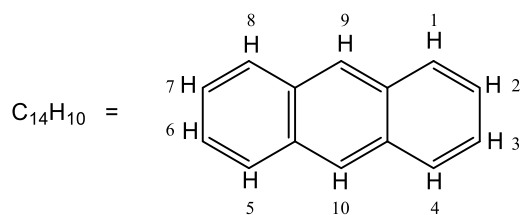
Energia de conjugare a fenantrenului este de 99 kcal/mol. Saturarea dublei legături 9,10 duce la compuși ce conțin două sextete aromatice. Pierderea de energie de conjugare este deci: $99 - (2 \times 36) = 27$ kcal/mol. Dacă adăția s-ar produce la unul din inelele laterale, ar lua naștere un compus cu nucleu naftalinic, iar pierderea de energie de conjugare ar fi de $99 - 61 = 38$ kcal/mol. Reacțiile la dubla legătură 9,10 necesită deci un consum de energie mai mic decât reacțiile la inelele laterale.

Derivați mai importanți. Fenantrenul nu are întrebuințări practice și nici derivații săi obținuți prin sinteză. În schimb se întâlnesc în natură numeroși compuși ale căror molecule conțin un nucleu fenantrenic, fie ca atare, purtând catene laterale, fie condensat cu alte sisteme ciclice, de ex. cu inelul ciclopentanic. Principalele clase de produși naturali conținând un nucleu fenantrenic sunt: *acizii din rășini* cum este *acidul abietic* din colofoniu, *sterolii*, *hormonii sexuali*, *toxicele cardiace*, *saponinele* și *alcaloizii* din clasa *morfinei* (v. vol. II).

3. ANTRACENUL

Antracenu a fost descoperit de Dumas și Laurent, în 1832, în gudroanele cărbunilor de pământ. Graebe și Liebermann (1868) au obținut apoi antracen prin distilarea cu praf de zinc a importantului colorant vegetal, alizarina (v. vol. II).

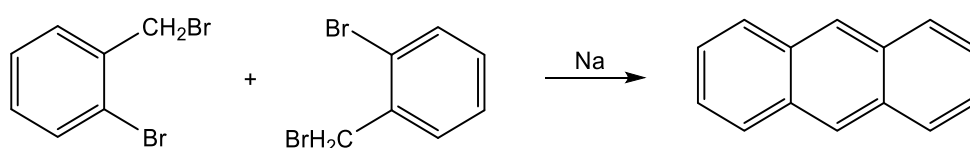
Antracenu se găsește în fracțiunea a patra a gudroanelor cărbunilor de pământ (uleiul de antracen), din care cristalizează împreună cu fenantrenul și carbazolul. Acesta din urmă formează, prin topire cu hidroxid de sodiu, un compus sodat (v. vol. II). Separarea celor două hidrocarburi și purificarea se face prin recristalizări repetate din dizolvanți organici, în care antracenu este mai greu solubil decât fenantrenul. Desăvârșirea purificării se realizează prin sublimare. Antracenu, $C_{14}H_{10}$, cristalizează în foițe incolore, cu fluorescență violetă care se menține și în soluție sau în stare topită; p.t. $216,6^\circ$, p.f. 341° .



Scheletul antracenului se deosebește de al fenantrenului, izomer cu el, prin modul cum sunt legate între ele inelele benzenice. În antraeen linia care unește centrele celor trei inele este o dreaptă (“condensare liniară”), în fenantren ea formează un unghi (“condensare angulară”).

Pozițiile 1,4,5 și 8 se numesc și pozițiile α , pozițiile 2, 3, 6 și 7 sunt pozițiile β , iar 9 și 10 sunt “pozițiile mezo”. Vor exista deci trei derivați monosubstituiți ai antracenului, cu substituentul în α în β sau în *mezo*.

Sinteze. Structura scheletului decurge dintr-o serie de sinteze. Printr-o aplicare a sintezei Wurtz-Fittig, anume prin acțiunea sodiului metalic asupra *o*-brombromurii de benzii, se obține 9,10-dihidroantracenul:

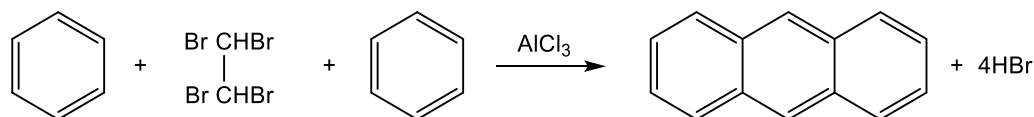


Dihidroantracenul se dehidrogenează ușor, de ex. prin tratare cu negru de paladiu la rece, și dă antracen.

Antracen și derivați alchilați de ai săi se obțin, cu randamente mici și alături de alți compuși, în unele variante ale reacției Friedel-Crafts, de ex. la tratarea clorurii de benzii cu clorură de aluminiu. Intermediar se formează și aici dihidroantracen, care însă nu poate fi izolat fiindcă pierde imediat, sub acțiunea clorurii de aluminiu, doi atomi de hidrogen, trecând în antracen:

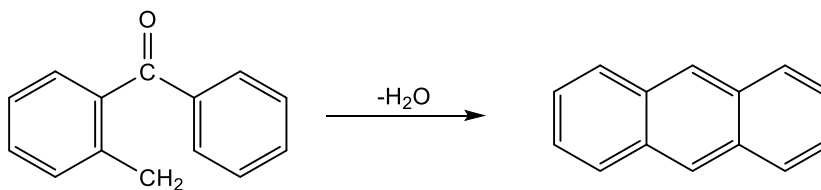


În mod similar se formează, din clorură de feniletil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3$, 9,10-dimetilantracen, alături de alți compuși, în mare parte nedefiniți. De asemenea se obțin, cu randamente mici, antracen și derivați ai lui, la condensarea benzenului cu tri-, tetra-, pentaclor- și brom-etanii, în prezența clorurii de aluminiu (R. Anschütz, 1883):



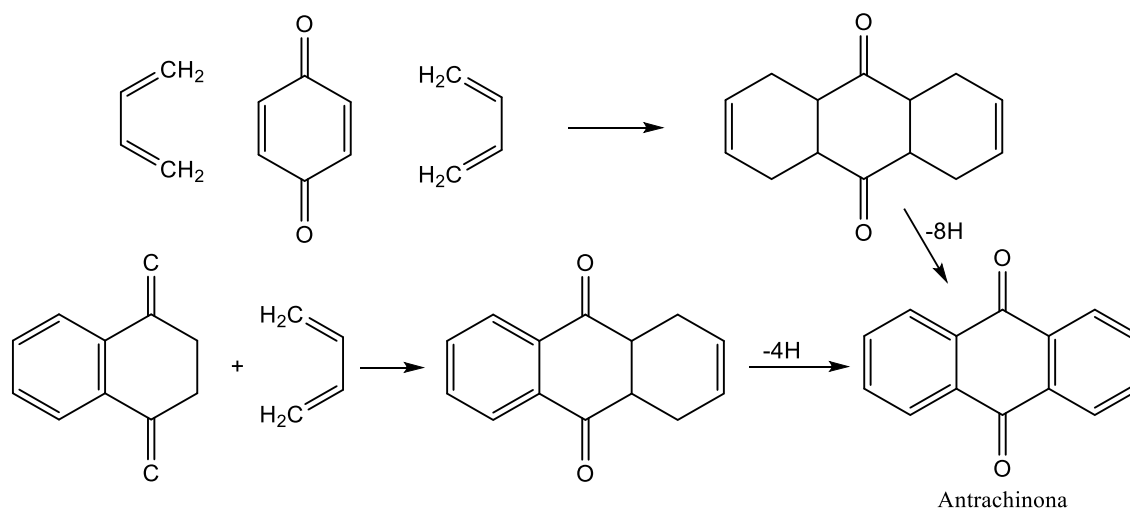
Antracenul se formează în reacțiile de piroliză ale multor compuși organici. În modul acesta ia naștere antracenul în gudroanele cărbunilor de pământ.

Prin încălzirea la fierbere, mai multă vreme, a cetonelor aromatice *orto*-metilate se obțin derivați de antracen (Elbs, 1886), de ex.:



Sinteza lui Elbs a fost mult utilizată pentru prepararea omologilor antracenului și a unor hidrocarburi aromatice policondensate superioare.

O sinteză clară a unui derivat al antracenului, și anume a *antrachinonei*, se poate realiza după schema dien, prin adăugarea butadienei la chinonă sau la naftochinonă. Produsul intermediar obținut trece prin dehidrogenare în antrachinonă:



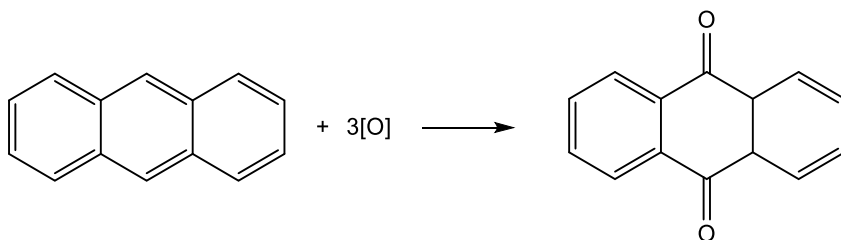
Antrachinona se poate transforma în antracen prin hidrogenare energetică, de ex. prin *metoda clasică a distilării cu praf de zinc*. Prin această reacție, care se aplică pentru stabilirea structurii și în alte cazuri asemănătoare, se elimină atomii de oxigen din molecula și se obține hidrocarbura de bază.

Proprietăți chimice. Comportarea chimică a antracenului este mult diferită de a fenantrenului și a naftalinei. Deși caracterul chimic general este cel aromatic, se produc ușor reacții de adiție, unele fără analogie în seria fenantrenului și a naftalinei. Pozițiile 9,10(*mezo*) sunt cu mult cele mai reactive din moleculă; majoritatea reacțiilor se petrec la aceste poziții.

1. Antracenul se hidrogenează deosebit de ușor cu hidrogen în stare născândă (sodiu și alcool sau amalgam de sodiu și alcool diluat) dând *9,10-dihidroantracenul* (v. formula mai sus). Această substanță stabilă formează cristale cu p.t. 108°.

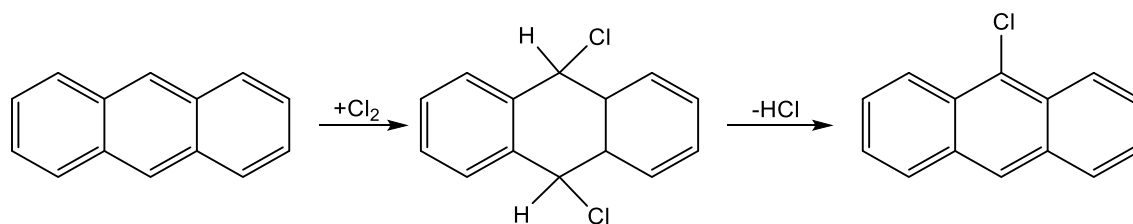
Hidrogenarea catalitică atacă însă preferențial inelele laterale, obținându-se tetrahidroantracen, respectiv octahidroantracen, cu pozițiile 1, 2, 3, 4, respectiv 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, hidrogenate; continuând hidrogenarea se obține decahidroantracen, $C_{14}H_{20}$ și perhidroantracen, $C_{14}H_{24}$.

2. Oxidarea cu acid cromic și cu diverși alți agenți oxidanți duce, cu mare ușurință, la antrachinonă:



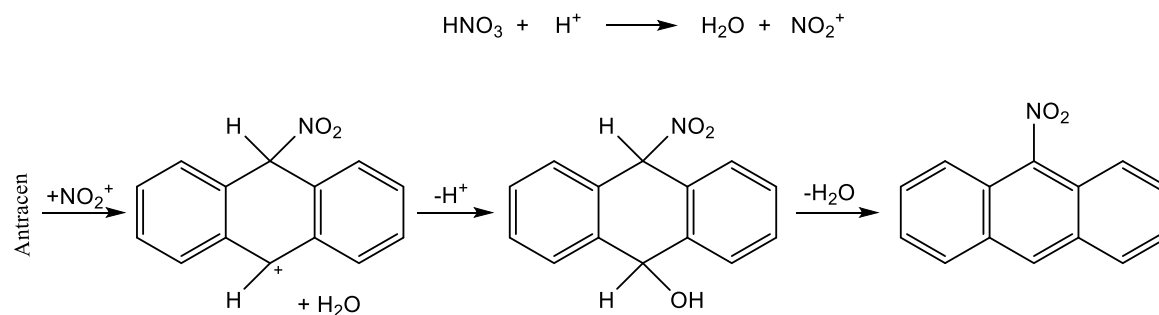
În industrie, această reacție importantă se realizează trecând vapori de antracen, cu aer, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, la cca. 300°.

3. Clorul și bromul se adăunează la 0°, în pozițiile 9,10, dând produși de adiție, mai nestabili decât ai fenantrenului. La slabă încălzire, aceștia elimină hidracid și dau produșii de substituție respectivi ai antracenului:



Bromurarea antracenului, la temperatura camerei, duce direct la produsul de substituție, 9-bromantracenul.

4. Acidul azotic reacționează cu antracenul dând un produs de adiție, nitro-dihidroantranolul, nestabil. Acesta elimină ușor apă trecând în 9-nitro-antracen, portocaliu:

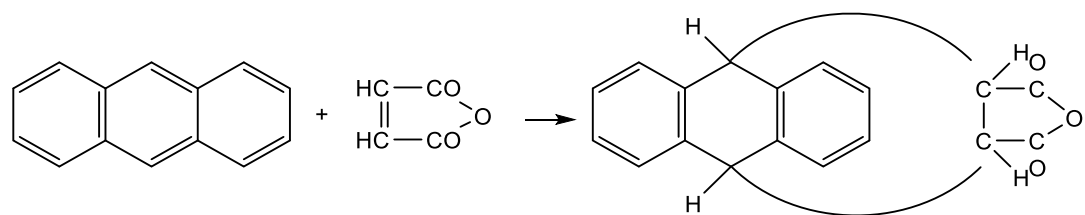


Remarcabilă în această reacție este marea tendință a ionului pozitiv, intermediar al nitrării aromatice (v. p. 536), de a adăuna apă în loc de a elimina un proton spre a da nitro-derivatul aromatic. De obicei, reacția, aceasta se efectuează în acid acetic ca dizolvant, obținându-se acetatul nitro-dihidroantranolului (grupa CH_3COO în loc de HO). În mod similar, în soluție de CH_3OH sau $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, se obțin derivații corespunzători, cu grupe metoxil, CH_2O , sau etoxil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, în loc de HO .

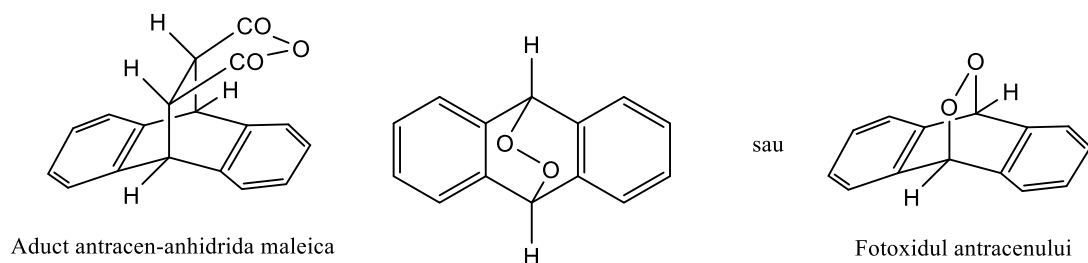
5. Prin sulfonare în condiții blânde se obține un amestec de acid α -antracensulfonic (50%) și de acid β -antracensulfonic (30%), alături de acizi disulfonici. Așadar, pe de o parte, la sulfonare nu se obțin produși de adiție ci numai produși de substituție, pe de alta parte, reacția are loc la un inel lateral și nu la inelul central, ca la halogenare și nitrare. Produsul primar este probabil acidul 9-antracensulfonic; apoi are loc o migrare a grupei sulfonice la unui din inelele laterale, cunoscută fiind tendința mare de a migra a acestei grupe.

La antracen sunt cunoscute câteva reacții de adiție fără analogie la benzen, naftalină și fenantren.

6. Una din aceste reacții este sinteza dien pe care antracenul o dă cu numeroase filodiene, de ex. cu chinonă sau anhidridă maleică:



Adiția este reversibilă; la temperatură înaltă produsul se desface în componente. Molecula 9,10-*endo*-(maleinanhidro)-dihidroantracenului conține patru planuri, dintre care trei se întretaie pe dreapta care unește atomii de carbon 9 și 10.



7. Sub influența luminii soarelui sau a unei surse artificiale de lumină ultravioletă, soluțiile de antracen depun un dimer greu solubil, *diantracenul*. În diantracen, cele două molecule de

antracen sunt unite prin atomii 9-9' și 10-10'. Dimerizarea fotochimică a antracenului este reversibilă: încălzit la întuneric, dimerul regenerează antracenul.

Dacă se luminează puternic o soluție de antraeen și totodată se introduce oxigen, se depune un *fotoxid* cristalizat, incolor și greu solubil. Compusul acesta are proprietăți de peroxid: el oxidează acidul iodhidric, punând iod în libertate, și, încălzit la 120°, se descompune cu explozie slabă.

S-a dovedit că la oxidarea fotochimică a antracenului, reacția decurge prin intermediul unei stări excitate (singlet) a oxigenului. Molecula de oxigen se găsește în starea fundamentală într-o stare *triplet*, adică are doi electroni necuplați (p. 364), cărora se datorește paramagnetismul (p. 123). Prin absorbție de lumină poate avea loc trecerea la o stare excitată *singlet* în care toți electronii moleculei sunt cuplați. Revenirea la starea fundamentală are loc printr-o reacție bimoleculară, însoțită de degajare de energie sub formă de lumină (*chimiluminescență*). Starea excitată, singlet, are însă o viață suficient de lungă pentru a putea reacționa cu specii reactive ca antracenul.

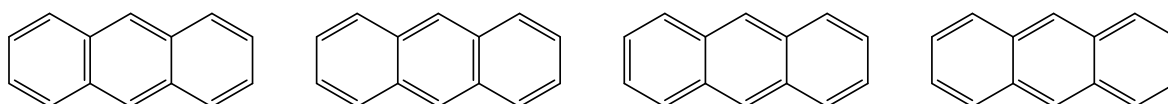
Oxigenul *singlet* se formează și în anumite reacții; el este produsul inițial al descompunerii heterolitice a apei oxigenate sau a peracizilor în mediu alcalin. Fotoxidul antracenului se obține chiar la întuneric, dacă se tratează antracenul cu apă oxigenată și hipoclorit de sodiu sau brom, pentru că în aceste condiții se formează oxigen singlet.

Oxigenul singlet intervine și în alte reacții, de exemplu la oxidarea alchenelor în prezența unor sensibilizatori (coloranți).

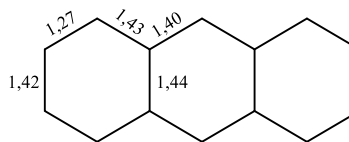
8. Despre adiția sodiului metalic la antracen, v. "Compușii organici ai metalelor alcaline".

Structura și reactivitatea antracenului. 1. Antracenul posedă 14 electroni π , distribuiți în trei inele aromatice. Densitatea electronică pe fiecare inel este deci formal mai mică decât la benzen și la naftalină dar egală aceleia din fenantren; din cauza geometriei diferite a moleculelor, distribuția electronilor π în antracen este mult diferită de aceea din fenantren.

2. Cele patru structuri limită de tip Kekulé ale antracenului, prin a căror suprapunere se poate reprezenta aproximativ repartitia electronilor π în inelul antracenic, exprimă faptul că molecula este plană și că densitatea maximă a electronilor este la periferia moleculei, în timp ce legăturile transanulare sunt sărace în electroni π .



Din această reprezentare, bazată pe metoda mecanic cuantică a legăturilor de valență, mai rezultă că densitatea de electroni trebuie să fie maximă în legăturile 1,2; 3,4; 5,6 și 7,8, căci în trei din cele patru structuri limită apar duble legături în aceste poziții. Concluzia aceasta este confirmată de determinările de distanțe interatomice prin metoda razelor X (J. M. Robertson; v. și fig. 23, p. 82). După cum se vede din formula alăturată (în care cifrele indică, în angstromi, distanțe interatomice), legăturile care, conform teoriei, au o densitate mare de electroni sunt cele mai scurte. Aceste legături au un caracter de dublă legătură mai pronunțat decât celelalte legături din moleculă, reacționând de ex. cu unii reactivi specifici ai dublei legături alifatică, cum sunt ozonul, tetroxidul de osmiu și esterul diazoacetic.



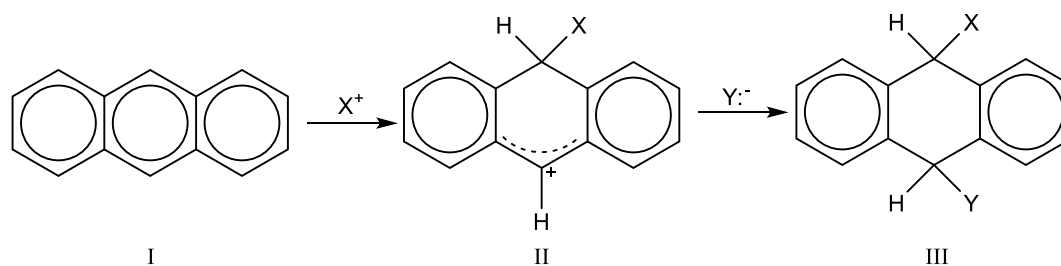
Distanțe interatomice în Å

Teoria legăturilor de valență nu dă socoteală de unul din caracterele chimice cele mai importante ale antracenului: reactivitatea deosebit de mare a pozițiilor 9 și 10; acest fapt constituie o deficiență a acestei teorii. În

schimb teoria orbitalilor moleculari atribuie un așa-numit “indice de valență liberă” mare pozițiilor 9 și 10. Mărimea aceasta, rezultată din calculul mecanic cuantic, este o măsură a reactivității ca radicali liberi a atomilor respectivi.

În general, teoriile care prevăd repartiția electronilor π , în molecule în starea fundamentală, nu redau decât foarte imperfect reactivitatea acestora. Reactivitatea depinde, înainte de toate, de geometria și de energia stării de tranziție, respectiv a intermediarului implicat în reacție, adică depinde de un sistem nou, la formarea căruia participă pe lângă molecula inițială și reactantul, și în care condițiile conjugării pot fi, și sunt de obicei, deosebite de ale moleculei inițiale. Vom încerca acum să privim problema din acest punct de vedere.

2. După cum s-a arătat înainte, reacțiile antracenului (I) cu reactanți electrofili decurg printr-un intermediar instabil II, care se transformă fie într-un produs de adiție III, prin acceptarea unui anion Y^- , fie într-un produs de substituție (neformulat: I cu X în poziția 9), prin eliminarea unui proton:



Energia de conjugare a antracenului (I) (determinată din căldura de ardere) este de 86 kcal/mol. Energia de conjugare a unui produs de adiție III ar trebui să fie egală cu energia de conjugare a două nuclee benzenice, adică cca. 72 kcal/mol (inelele benzenice în III nu sunt conjugate între ele). Energia de conjugare a 9,10-dihidroantracenului, de 76 kcal, nu diferă mult de această valoare. La trecerea de la I la III pierderea de energie de conjugare este deci de numai cca. 10 kcal, mult mai mică decât în reacțiile similare ale benzenului (cca. 33 kcal; p. 309) sau ale naftalinei (cca. 25 kcal; p. 353). Cum în intermediarul II nucleele benzenice sunt conjugate, pierderea de energie de conjugare, la formarea acestuia, este încă și mai mică. Aceasta explică marea reactivitate a pozițiilor 9 și 10 ale antracenului și tendința acestei hidrocarburi de a da produși de adiție în aceste poziții.

4. *Fluorescența antracenului.* Iradiat cu lumină ultravioletă (sau cu lumină vizibilă de lungime de undă mică) antracenu emite lumină (violetă) vizibilă cu ochiul liber. Proprietatea aceasta, numită *fluorescență*, apare la multe alte hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate, precum și la alți compuși ciclici (de ex. la unii coloranți, printre care și fluoresceina).

Prin absorbția unei cuante de lumină, unul din electronii π ai moleculei este ridicat la un nivel de energie electronică superioară, molecula este excitată electronic. În această stare, electronul poate conserva spinul său, opus cu al electronului cu care era cuplat în orbitalul inițial (conform principiului lui Pauli); sau spinul său se poate orienta paralel cu al electronului părăsit în orbitalul inițial. În primul caz molecula excitată se află într-o *stare singlet*, în cel de-al doilea într-o *stare triplet* (termeni împrumutați spectroscopiei, cu ajutorul căreia fenomenul a fost descoperit). În starea singlet, toți electronii au spini compensați; în consecință, molecula rămâne diamagnetică. În stare triplet, doi electroni necuplați au spini paraleli; molecula este un diradical și, prin urmare, devine paramagnetică. Tranzițiile electronice singlet-triplet ($S \rightarrow T$) sunt “interzise”, adică probabilitatea ca ele să aibă loc este redusă. De aceea, ele se

observă numai rar și intensitatea absorbției luminii, pe care o provoacă, este mică. Fenomenul obișnuit este tranziția de la starea singlet fundamentală, S_0 , la stări singlet excitate, S_1 , S_2 etc.

Molecula nu rămâne în stare excitată decât un timp foarte scurt, cca. 10^{-9} secunde. Ea poate pierde energia absorbită fie sub formă de energie termică, prin ciocniri cu alte molecule, fie prin reemisia unei cuante de lumină, adică prin fluorescență. Cum energia nivelelor vibratorii ale stării excitate se pierde repede prin ciocniri cu alte molecule, emisia cuantei fluorescente are loc de la nivelul cel mai scăzut al stării excitate, la nivele superioare ale stării fundamentale. De aceea, spectrul de emisie fluorescentă are lungimi de undă mai mari decât spectrul de absorbție. Molecula excitată mai poate pierde energie și în alte moduri, de ex. prin ruperea unei legături sau prin transferul energiei unor molecule sau ioni, capabili de a o accepta ("stingerea fluorescenței"; J. Perrin, 1927) și care, la rândul lor, fie reemit cuanta luminoasă, fie suferă transformări chimice.

S-a observat încă de mult (Schmidt, 1896; Vavilov, 1926) că soluțiile unor substanțe fluorescente, în dizolvanți ce se solidifică sub formă de sticle, ca acidul boric, își prelungesc fluorescența și după îndepărtarea sursei de lumină excitantă (10^{-3} până la câteva secunde). Fenomenul a fost numit *fosforescență* și a fost studiat, după 1941, de G. N. Lewis și de A. Terenin. Fosforescența se explică (după A. Jablonski, 1935) în modul următor: molecula excitată de la starea S_0 la S_1 poate reveni, după un timp foarte scurt, prin fluorescență (α), la S_0 , sau poate trece (β) într-o stare mai stabilă T_0 , care, din cauza probabilității mici a tranziției, emite o radiație de intensitate mică (γ), dar de durată mai lungă (fig. 60). S-a reușit prin iradierea soluțiilor de fluoresceină în dizolvanți sticloși să se obțină 80% din moleculele de fluoresceină în starea T_1 , să se măsoare spectrul lor de absorbție (datorit unei tranziții electronice $T_1 \rightarrow T_2$ și să se arate experimental că ele sunt paramagnetice. S-a dovedit astfel că starea metastabilă a fosforescenței (T_2) este o stare triplet.

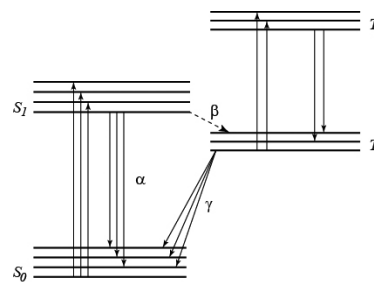


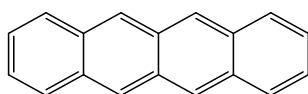
Fig. 60. Schemă după Jablonski, pentru explicarea fosforescenței.

Utilizări. În industrie, antracenul, obținut din gudroane, servește în cantități mari la fabricarea antrachinonei, care la rândul ei este materia primă pentru numeroși și importanți coloranți.

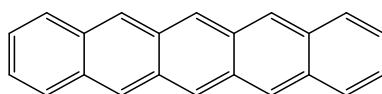
4. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE SUPERIOARE

În compușii aromatici cu patru sau mai multe nuclee în moleculă, acestea pot fi condensate în trei moduri diferite: liniar, angular sau *peri*. Multe hidrocarburi din această clasă iau naștere prin reacții de piroliză și se găsesc în gudroanele cărbunilor de pământ.

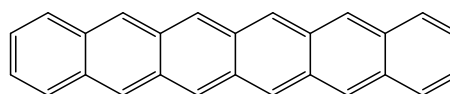
Hidrocarburi polinucleare condensate liniar (Acene). Seria aceasta, care începe cu antracenul, se continuă cu următoarele hidrocarburi fundamentale, remarcabile prin culorile lor:



Tetracen



Pentacen

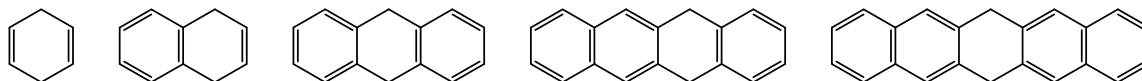


Hexacen

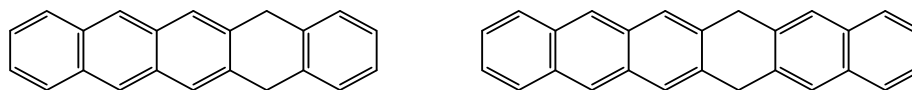
Tetracenul (naftacenul) se găsește în gudroane și însoțește crisenul, de care se separă cel mai bine cromatografic. Formează cristale galbene-portocalii, greu solubile, cu p.t. 357°. *Pentacenul* (albastru-violet, cu p. desc. peste 300°) și *hexacenul* (verde-negru; desc.) au fost obținuți numai sintetic (E. Clar; Ch. Marschalk). Reactivitatea acestor compuși crește cu numărul nucleelor aromatice și este foarte mare la hexacen. Heptacenul nu a putut fi preparat și probabil nu poate exista, dar se cunosc trei dihidroderivați ai săi.

Acenele dau toate reacțiile de adiție, în poziția *mezo*, ale antracenului, dar mult mai ușor decât acesta (în schimb tendința de a da reacții de substituție este mult redusă). Cu anhidridă maleică și cu chinonă, pentacenul și hexacenul reacționează imediat, după schema sintezei dien (p. 362), decolorându-se. Prin oxidare cu acid cronic, acenele dau monochinone analoge antrachinonei, precum și di- și trichinone, la inelele din mijlocul moleculei.

Dihidro-derivații acenelor se formează mai ușor și sunt mai stabili decât dihidro-derivații hidrocarburilor aromatice simple. Se observă o gradație de-a lungul seriei:



În timp ce benzenul nu poate fi hidrogenat decât cu reactivi speciali (p. 306), iar naftalina numai cu sodiu și alcool amilic (p. 351), antracenul se hidrogenează chiar cu amalgam de sodiu în etanol apos (p. 360). *Dihidotetracenul* se obține la distilarea chinonei sale cu pulbere de zinc (reacția similară a antrachinonei duce la antraeen). *Dihidropentacenul* se formează atât de ușor, încât ia naștere la simpla încălzire a pentacenului la 300°, hidrogenul necesar provenind din carbonizarea unei părți din substanță. Cei doi *dihidroxeceni*, formulați mai jos, se obțin prin reducerea unor compuși oxigenați ai hexacenului, cu pulbere de zinc. Primul este colorat galben-portocaliu, căci conține un nucleu de tetracen, celălalt este aproape incolor și absoarbe lumina la fel ca un amestec de antracen și naftalină:

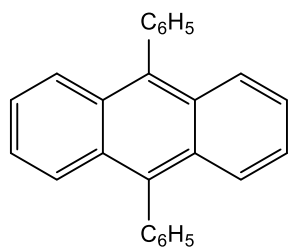


Stabilitatea dihidro-acenelor crește paralel cu ușurința formării. În timp ce dihidrobenzenul trece extrem de ușor în benzen, dihidroantracenul se bucură de stabilitate relativ mare, iar dihidropentacenul este mai stabil decât pentacenul; după cum s-a mai spus, dihidroheptacenii nu au putut fi dehidrogenați la heptacen.

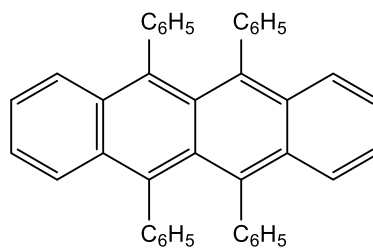
Acenele formează cu oxigenul peroxizi interni (fotoxizi), cu atât mai ușor cu cât conțin mai multe nuclee. Pentacenul și hexacenul reacționează cu oxigenul din aer, aproape tot atât de ușor ca radicalii liberi. Din cauza aceasta s-a crezut înainte că acenele sunt diradicali liberi, dar s-a dovedit prin măsurători de susceptibilitate (p. 121) că acești compuși sunt diamagnetici. Combinarea cu oxigenul are loc prin mecanismul stării triplet (v. mai sus), dar energia de excitare, la

acenele superioare, este mult mai mică decât la antracen, așa că reacția are loc (la pentacen) chiar în absența luminii sau la lumină slabă.

Prin încălzire, fotoxizii acenelor se descompun violent, ca și fotoxidul antracenului, dând naștere unor compuși oxigenați. Derivații difenilați în pozițiile *mezo* ai acenelor, cum sunt 9,10-difenilantracenul și tetrafeniltetracenul sau *rubrenul*, o hidrocarbură de culoare roșie, formulată mai departe, se comportă însă diferit: ei formează repede, la lumină, în prezența aerului, fotoxizi incolori; aceștia elimină însă oxigenul, când sunt încălziți la 140°, regenerând hidrocarburele inițiale:



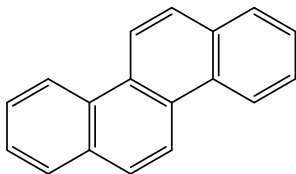
9,10-Difenilantracen



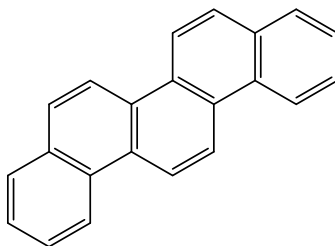
Rubren

Antibioticele naturale, *aureomicina*, *teramicina* și *tetraciclina* sunt derivați substituiți, în parte hidrogenați, ai tetracenului.

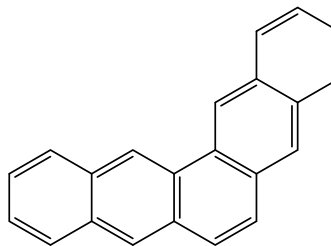
Hidrocarburi polinucleare condensate angular (Fene). Doi reprezentanți tipici a grupeii fenelor, *crisenul* (p.t. 255°) și *picenul* (p.t. 365°), sunt produși de piroliză, izolați din gudroane. Mulți alții au fost obținuți prin sinteză.



Crisen



Picen



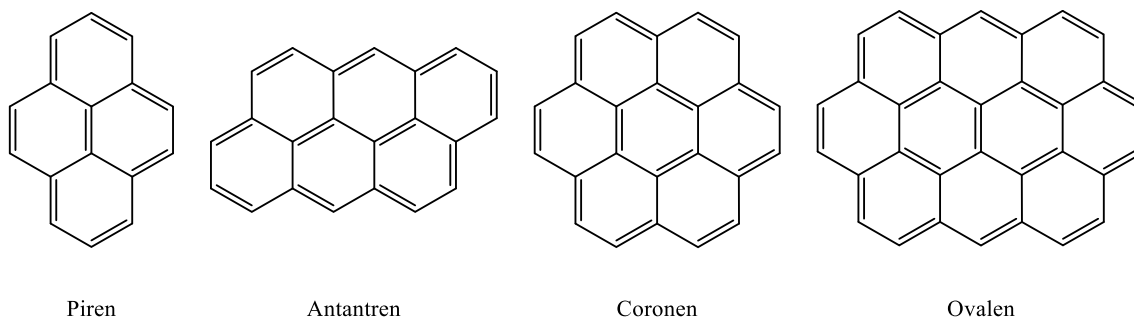
Pentafen

Spre deosebire de acene, fenele sunt incolor, dar sunt puternic fluorescente (de ex. crisenul are fluorescență albastră). Comportarea chimică se aseamănă cu a fenantrenului.

Se cunosc și tipuri mixte, de acene și fene, cum este de ex. *penta-fenal*, de culoare galbenă-verzuie (p.t. 257°).

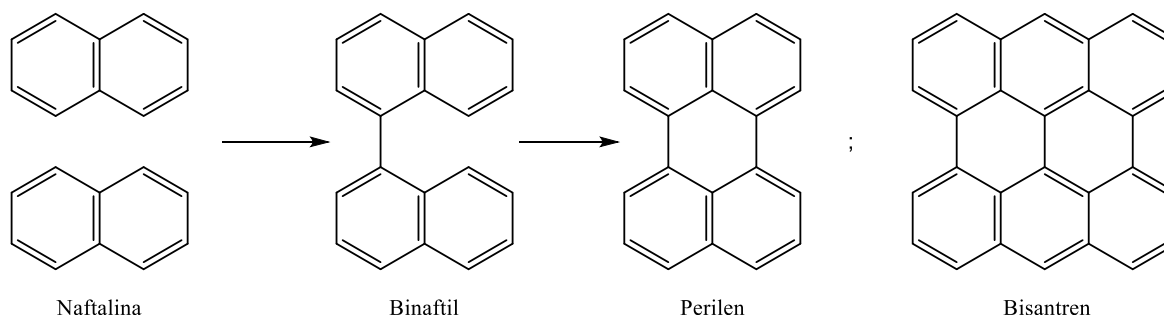
Hidrocarburi polinucleare peri-condensate. Mai multe decât trei nuclee aromatice pot fi condensate în așa mod încât să conțină atomi de carbon comuni în trei nuclee. Un exemplu tipic este *pirenul*, o hidrocarbură izolată din gudroanele de cărbune și obținută prin mai multe sinteze.

Alte hidrocarburi derivă formal prin adăugare laterală de nuclee aromatice la piren. Ca exemplu vom mai menționa *antantrenul*, *coronenul* și *ovalenul*.



Pirenul formează cristale incolore, cu fluorescență albastră, p.t. 156° și dă reacțiile caracteristice de substituție aromatică (clorurare, bromurare, nitrare, sulfonare; Friedel-Crafts). Primul substituent intră în poziția 3, al doilea în pozițiile 8 sau 10. Prin oxidare cu acid cronic se obțin două *piren-chinone*, cu grupele CO în pozițiile 3,8 și 3,10. Hidrogenarea cu sodiu și alcool amilic duce la 1,2-dihidropiren, nestabil. Prin hidrogenare catalitică se obține întâi 3,4,5,8,9,10-hexahidropiren, apoi compuși hidrogenați mai bogați în hidrogen.

Perilenul (cristale aurii, cu fluorescență albastră și p.t. 274°) se obține prin încălzirea naftalinei sau mai bine a 1,1'-binaftilului, cu clorură de aluminiu, fără dizolvant, la 140° (R. Scholl, 1910):



Reacția lui Scholl, în care se produce o dehidrogenare (hidrogenul fiind cedat unui acceptor, care poate fi chiar o parte din produsul reacției) se aplică de asemenea la unii derivați oxigenați sau azotați ai hidrocarburilor aromatice polinucleare; este utilizată în industria coloranților.

Cercetările prin metode fizice au arătat că hidrocarburi din această clasă au molecule plane și distanțe interatomice aromatice ($1,35$ - $1,39$ Å la legăturile periferice și $1,42$ - $1,45$ Å la legăturile interne, din piren și coronen). Mobilitatea electronilor π crește cu numărul nucleelor.

Ca o hidrocarbură aromatică polinucleară condensată, de dimensiuni extreme, poate fi considerat *grafitul* sau, mai exact, un singur strat plan dintr-un cristal de grafit, straturile fiind unite între ele numai prin forțe van der Waals (p. 17). Într-un cristal de grafit, conductibilitatea electrică variază cu direcția, fiind de cca. 10.000 ori mai mare paralel cu straturile plane de atomi, decât în direcția perpendiculară pe straturi. Aceasta dovedește că electronii π din straturile de grafit se bucură de o mare mobilitate, comparabilă cu libertatea de mișcare a electronilor în metale

(grafitul poate fi considerat ca un metal bidimensional.) Hidrocarburile aromatice polinucleare au o conductibilitate electrică mult mai mică decât grafitul, dar s-a putut dovedi că ea crește cu numărul electronilor π din moleculă.

Absorbția luminii este de asemenea legată de mobilitatea electronilor π . Opacitatea și culoarea închisă a grafitului se datoresc (întocmai ca și a metalelor) mobilității electronilor. În seria hidrocarburilor *peri*-condensate, culoarea se închide cu numărul electronilor: în timp ce pirenul este incolor și coronenul galben-deschis, ovalenul este galben-auriu, iar bisantrenul albastru-închis.

Interesantă este relația dintre mobilitatea electronilor π aromatici și diamagnetismul acestor compuși. După cum se știe, susceptibilitatea diamagnetică depinde de posibilitatea electronilor de a se deplasa perpendicular pe direcția câmpului magnetic (p. 124).

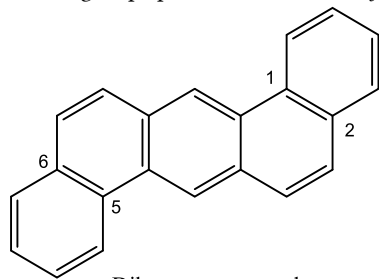
Făcându-se măsurători de susceptibilitate magnetică la monocristale de hidrocarburi aromatice (în care moleculele plane sunt orânduite în planuri paralele) s-au găsit valori mult mai mari în direcția perpendiculară pe planurile inelelor (K_3), decât în sensul celorlalte două axe ale moleculei (K_1 și K_2) (v. tabela 28). Efectul acesta de *anisotropie diamagnetică* se datorește faptului că raza circuitului electronic, deci mobilitatea sau delocalizarea electronilor π , crește cu numărul nucleelor aromatice din moleculă (K. Lonsdale, 1936).

Tabela 28

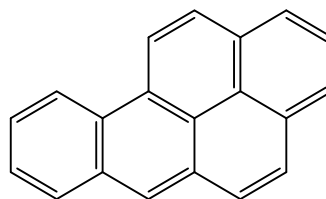
Anisotropia diamagnetică la hidrocarburi aromatice

	$-K_1 \cdot 10^6$	$-K_2 \cdot 10^6$	$-K_3 \cdot 10^6$
Benzen	37	37	91
Naftalină	56	54	169
Antracen	76	63	251
Fenantren	74	74	240
Piren	81	81	303
Crisen	88	88	306

Hidrocarburi producătoare de cancer. S-a observat mai de mult că lucrătorii care vin timp îndelungat în contact cu gudroanele cărbunilor de pământ se îmbolnăvesc de cancer al pielii. În 1915 Yamagiwa și Ichikawa au realizat cancer experimental, la șobolani, prin aplicarea îndelungată a unor fracțiuni de gudroane pe piele. O cercetare amănunțită a fracțiunilor de gudroane care produc cancerul a arătat că produsul activ are un spectru de fluorescență cu benzi caracteristice la 400, 418 și 440 m μ (Mayneord și Hieger, 1927-1930). În continuare s-a examinat un mare număr de hidrocarburi sintetice pure, găsindu-se că 1,2-benzo-antracenul, cu patru inele, are un spectru asemănător cu cel de mai sus. Un derivat al acestuia, cu cinci inele, 1,2,5,6-dibenzo-antracenul, s-a dovedit apoi că produce cancer la pensulare îndelungată pe piele, sau când este injectat în țesuturi.



Dibenzo-antracenul
(galben verzui; fluorescența verde)

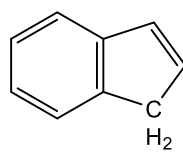


Benzo-pirenul
(galben; fluorescența verde)

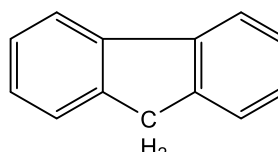
În sfârșit în anul 1933, s-a izolat o hidrocarbură cancerigenă foarte activă din gudroanele cărbunilor de pământ (Cook, Hewett și Hieger), 1,2-benzo-pirenul, și s-au preparat și alte hidrocarburi cancerigene, fie din gudroane, fie sintetic, fie prin degradarea unor produși naturali, cum sunt acizii biliari. În afară de hidrocarburi de felul acesta mai produc cancer și unii compuși conținând azot. Nu se știe dacă există vreo legătură între cancerul produs de aceste substanțe și cancerul natural.

5. HIDROCARBURI AROMATICE CONDENSATE CU INELE CICLOPENTADIENICE. HIDROCARBURI MACROCICLICE

Indenul și fluorenul. Două hidrocarburi, de mult cunoscute și cercetate, *indenul* și *fluorenul*, conțin un inel ciclopentadienic condensat cu nuclee benzenice. Ambele aceste hidrocarburi iau naștere în reacții pirolitice, ceea ce explică apariția lor în gudroanele cărbunilor de pământ, din care se izolează:

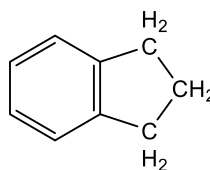


Inden



Fluoren

Indenul este lichid la temperatura camerei (p.t. 2°; p.f. 182°); fluorenul cristalizează în foițe lucioase (p.t. 115°; p.f. 295°), cu slabă fluorescență albastră, perceptibilă mai ales în soluție. O sinteză a fluorenului a fost menționată mai sus (p. 346).

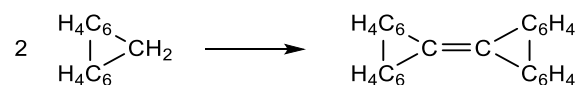


Indan (hidrinden)

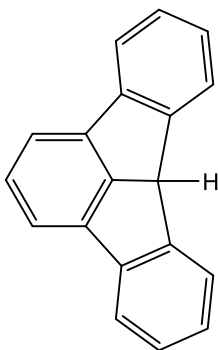
Spre deosebire de fluorene, indenul este puternic nesaturat; dubla legătură aliciclică dă reacțiile de adiție normale ale alchenelor. Prin hidrogenare catalitică se obține *indanul* (hidrindenul); hidrogenarea mai energică duce la *hidrindan* (p. 245). Indenul se polimerizează spontan (chiar la temperatura camerei și la întuneric). Fluorenul firește nu prezintă semne de nesaturare, în schimb are caracter aromatic, putând fi nitrat, sulfonat etc.

Grupa metilen, CH₂, din inden și fluorene se bucură de o reactivitate comparabilă cu a ciclopentadienei. Cu sodiu metalic și amidură de sodiu, chiar și cu hidroxid de potasiu la cald, aceste hidrocarburi formează combinații metalice. (Indenul și fluorenul sunt însă acizi mult mai slabi decât ciclopentadiena; vezi tabela p. 212.) Aceste, combinații metalice servesc la separarea indenului și fluorenului din gudroane, ele nefiind solubile în hidrocarburi, dar hidrolizându-se imediat cu apa. Prin condensare cu aldehide sau cetone, în prezența bazelor tari, indenul și fluorenul dau *fulvene* analoage celor obținute din ciclopentadienă. De asemenea se condensează la grupa CH₂, cu esteri (v. vol. II). Prin oxidare, fluorenul trece ușor în fluorenonă (cetonele analoage ale indenului și ciclopentadienei nu sunt stabile).

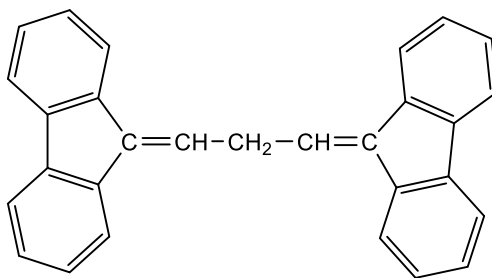
Dehidrogenat prin încălzire cu sulf sau brom, sau trecut în stare de vapori peste oxid de plumb încălzit la roșu, fluorenil se transformă în *bis-difenilenetenă*, o hidrocarbură nesaturată de culoare roșie:



Hidrocarburi puternic acide înrudite cu fluorenil. Fluoradenul, o hidrocarbură pentaciclică, este atât de acid încât se dizolvă în soluții apoase de hidroxizi alcalini ($pK_a = 11$; fluoradenul este deci de 10^{20} ori mai acid decât fluorenil; v. tabela p. 212) (H. Rapoport, 1960). Hidrocarbura (în soluția acidă și neutră) este incoloră; anionul (soluția bazică) este roșu-violet. Aciditatea mare a fluoradenului, comparativ cu a trifenilmetanului, cu care se aseamănă structural, se datorește structurii în esență plană a celui dintâi. Aceasta permite o conjugare extinsă între toate legăturile anionului de fluoraden, în timp ce, în anionul trifenilmetanului, inelele benzenice sunt în mare măsură înclinate față de planul general al moleculei.

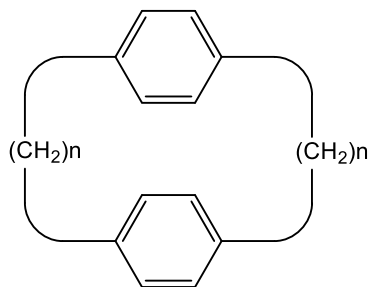


Fluoraden



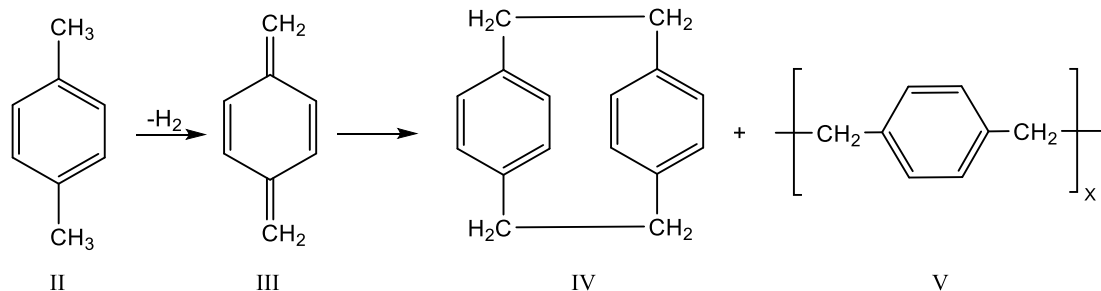
Bis-difenilen-pentadiena

Bis-difenilen-pentadiena cu structură de fulvenă este aproximativ la fel de acidă ca fluoradenul (R. Kuhn, 1961). Anionul ei (cu sarcină formală negativă la atomul de carbon central) este incolor în soluție apoasă și alcoolică, dar colorat albastru în dizolvanți aprotici dipolari, ca dimetilformamida și dimetilsulfoxidul, care solvatează slab anionii (v. p. 192). Solvatarea anionului suprimă deci absorbția luminii în vizibil.



I

Ciclofani. Prin diferite metode au fost sintetizate numeroase hidrocarburi, corespunzând formulei generale I, în care, n și m au valori variind între 2 și 6 (D. J. Cram. 1952). Cei mai simpli reprezentanți ai clasei paraciclofanilor, [2,2]-*paraciclofanul* (IV) se formează, alături de alți compuși, printre care un polimer (V), la piroliza *p*-xilenului (II). Intermediar apare *p*-chinodimetanul sau *p*-xililenul (III) nestabil (v. vol. II):



Cele două inele benzenice, în IV, sunt prea apropiate pentru a se putea roti liber. Aceasta reiese din faptul că introducând un substituent, de ex. o grupă COOH, în unul din inele, se obține un compus scindabil în enantiomeri. O rotire a inelelor devine însă posibilă în omologii superiori. Acidul monocarboxilic optic activ derivat de la [3,4]-paraciclofan se racemizează prin încălzire în soluție alcalină la 160°. Racemizarea are loc prin rotirea inelului benzenic purtător al grupei COOH, prin dreptul celui alt inel. Prin analiză cristalografică s-a arătat că inelele benzenice în [2,2]-paraciclofan sunt orientate paralel și totodată sunt puțin curbate (forma baie). Atomii de carbon din pozițiile *para* sunt la distanța de 2,75 Å unii de alții, iar ceilalți atomi de carbon ai inelelor la 3,09 Å; atomii *para* ies deci din planul celorlalți atomi ai inelului cu 0,17 Å.

Se cunosc și metaciclofani.

IX. RADICALI LIBERI

Conceptul de radical, introdus în chimie de Lavoisier la 1785, a influențat mult, precum s-a mai spus (p. 7), teoriile chimiei organice de la începutul secolului al XIX-lea. De aceea s-au făcut, la acea epocă, numeroase încercări pentru izolarea radicalilor în stare liberă, necombinată. În 1815, Gay-Lussac preparase cianul, un gaz cu formula brută CN, care mai târziu a fost considerat ca radicalul acidului cianhidric, HCN. Bunsen a izolat, în lucrările sale despre derivații organici ai arsenului (1841), un compus foarte reactiv, *cacodilul*, $(\text{CH}_3)_2\text{As}$, căruia de asemenea i s-a atribuit structură de radical. În sfârșit Frankland (1848-1850) a obținut prin tratarea iodetanului, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, cu zinc, “etilul”, iar Kolbe, prin electroliza acetatului de potasiu “metilul” (v. p. 225). Când în urma străduințelor lui Cannizzaro (1856) s-a recunoscut importanța legii lui Avogadro și a metodei pentru determinarea greutateii moleculare care decurge din ea, s-a constatat că toate formulele radicalilor liberi trebuie dublate: metilul era în realitate etan, etilul butan, iar cianul și cacodilul, NC-CN și $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Teoria valenței (1857), care afirma tetravalența invariabilă a carbonului, a eliminat din discuție pentru o perioadă de 40 de ani problema radicalilor. Primul radical liber, trifenilmetilul a fost, obținut de Gomberg în 1900. Radicalii hidrocarburilor simple metilul și etilul au fost puși în evidență în 1929, de fizicianul Paneth, prin întrebuințarea unei tehnici noi.

Un radical liber este o *moleculă* care conține la unul din atomii ei un orbital ocupat numai parțial, de un singur electron. Radicalul liber posedă deci un *număr impar* de electroni în moleculă. Cei mai obișnuiți și mai importanți sunt radicalii cu orbitalul neocupat la un atom de carbon. Numai cu aceștia se ocupă capitolul de față. Se cunosc și radicali liberi cu un orbital neocupat la un atom de oxigen sau de azot. Un radical liber are deci caracterul unui atom liber monovalent (de ex. de hidrogen sau de clor), desprins printr-un mijloc oarecare din molecula respectivă. În consecință, un radical liber este neutru din punct de vedere electric, spre deosebire de ioni, care au un număr de electroni mai mare (ioni negativi) sau mai mic (ioni pozitivi) decât sarcina nucleară pozitivă a atomului caracteristic.

Din cauza ocupării incomplete a unui orbital, radicalii liberi sunt extrem de reactivi. Din acest punct de vedere, radicalii liberi se împart în două grupe: unii dotați cu o reactivitate extremă și din cauza aceasta cu o viață foarte scurtă, alții care, deși foarte reactivi, sunt totuși mult mai stabili și au în consecință o viață lungă. Reprezentanții primei grupe sunt radicalii hidrocarburilor simple, de ex. metilul, etilul și fenilul; ai celei de-a doua sunt compuși cu

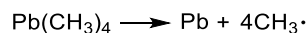
structură mai complicată, cum este trifenilmetilul, a căror stabilitate relativă se explică tocmai prin particularitățile acestei structuri.

Importanța radicalilor liberi cu viață scurtă este de un ordin mai general, fiindcă ei joacă adesea un rol important ca intermediari în reacții chimice. Cunoașterea proprietăților acestor radicali este deci de folos pentru interpretarea mecanismelor de reacție.

1. RADICALI LIBERI CU VIAȚĂ SCURTĂ

Dintre cele trei clase de reacții prin care iau naștere radicalii liberi, descompunerile termice, descompunerile fotochimice și reacțiile de transfer de electroni (v. p. 179), cele dintâi sunt cele mai importante.

1. Prima reacție în care s-a dovedit riguros apariția de radicali liberi, descompunerea termică a tetrametil-, respectiv a tetraetil-plumbului, este reprezentativă pentru metodele de lucru cu radicali liberi în fază gazoasă (F. Paneth. 1929). În aceste reacții se rup legăturile dintre metal și carbon, care sunt cele mai slabe legături din moleculă:

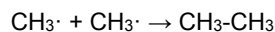


În aceste experiențe, se trimite printr-un tub de cuarț, cu diametru de 6 mm, un curent de hidrogen încărcat cu vaporii acestor substanțe. Presiunea gazului este de cca. 2 mm col. Hg, iar viteza de curgere prin tub, de 12 m/s. Într-un anumit punct tubul este încălzit la 500-600°, ceea ce are ca urmare descompunerea combinației organo-metalice și depunerea unei oglinzi de plumb.

Pentru decelarea radicalilor liberi în gaz se întrebuintează oglinzi metalice, de ex. de zinc, stibiu sau telur, depuse în prealabil în, tub. Radicalii liberi formează cu aceste metale compuși organo-metalici volatili de felul ZnR_2 , SbR_3 , sau TeR_2 , care distilă odată cu gazul diluant și pot fi identificați analitic în cantități mici. Metoda oglinzilor se poate aplica și pentru dozarea cantitativă a radicalilor liberi în gaz. Se depun în acest caz cantități cunoscute de metal și se urmărește dispariția oglinzii.

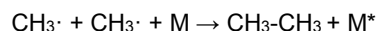
S-a găsit astfel că, în condițiile experienței de mai sus, se pot decela radicali $\text{CH}_3\cdot$ până la 40 cm de locul formării. La o distanță de 6 cm de locul formării, concentrația radicalilor în gaz scade la jumătate, așa că timpul de înjumătățire al radicalului metil, în condițiile acestei experiențe, este de cca. 0,005 secunde.

Reacția principală prin care tind să dispară radicalii liberi din fază gazoasă este combinarea câte doi sau *dimerizarea* :



Reacția aceasta este în realitate mai complicată. Dimerizarea nu este posibilă prin simplă ciocnire bimoleculară, fiindcă cei doi radicali au un conținut în energie egal sau mai mare decât energia necesară pentru a rupe molecula

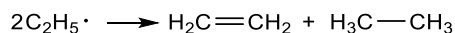
dimerului în doi radicali liberi inițiali. Unirea a doi radicali liberi simpli (cum este $\text{CH}_3\cdot$) este posibilă numai prin ciocnire trimoleculară cu o moleculă de gaz inert M, care absoarbe o mare parte a energiei reacției de recombinare:



Dacă fiecare ciocnire bimoleculară între doi radicali ar duce la o recombinare, viața radicalului liber ar fi mult mai scurtă decât cea observată în realitate, căci numărul ciocnirilor bimoleculare pe secundă este enorm de mare (p. 170). Ciocnirile trimoleculare sunt mult mai rare decât cele bimoleculare (cca. 1/1000, în condiții identice de presiune și temperatură). Așa se explică viața totuși relativ lungă a radicalului liber în raport cu durata unei ciocniri bimoleculare, care este de ordinul 10^{-13} secunde.

Radicalii liberi se mai stabilizează și prin reacții de perete. Peretele tubului joacă același rol ca molecula inertă în reacția trimoleculară, absorbind energia eliberată în reacția de dimerizare. Un radical liber se poate fixa sau adsorbi pe perete și rămâne în această stare până la o ciocnire cu un nou radical venit din faza gazoasă. Influența peretelui poate fi stabilită prin varierea raportului dintre suprafață și volum; mărinnd diametrul tubului, în reacția de mai sus, de la 6 mm la 15 mm, timpul de înjumătățire crește la 0,015 secunde.

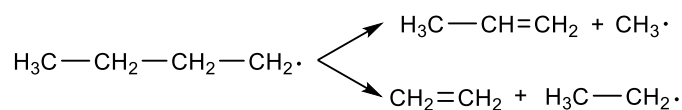
Lipsa tendinței de recombinare prin ciocnire bimoleculară în fază gazoasă este caracteristică mai ales pentru radicalii mici, cum este radicalul metil (și pentru atomii liberi de hidrogen, unde a fost exact dovedită experimental). La radicalii mai mari recombinația bimoleculară este posibilă, căci molecula dimerului format posedă un număr mare de legături, între care se repartizează energia liberată în reacția de recombinare. O altă posibilitate importantă este aceea că dimerul activat, rezultat din ciocnirea celor doi radicali, se rupe imediat în două molecule stabile. Într-o asemenea *reacție de disproporționare*, un radical cedează un atom de hidrogen altui radical, dând naștere unei alchene și unui alcan, de ex.:



Reacția aceasta a fost observată la radicali mai mari, în special în soluție, și la reacțiile radicalice având loc pe suprafețe metalice (p. 269).

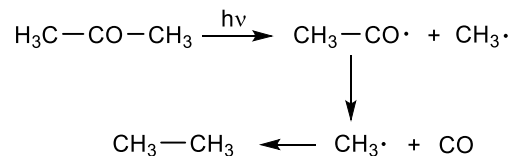
Din cele de mai sus se vede că radicalii liberi sunt molecule stabile ce ar putea exista indefinit dacă ar fi singure, izolate. Viața lor scurtă se datorește enormei lor reactivități.

2. Multe descompuneri termice de substanțe organice, decurgând omogen în fază gazoasă, sunt reacții homolitice în care apar intermediar radicali liberi. (Se cunosc însă și descompuneri pirolitice decurgând fără formare intermediară de radicali cu existență independentă.) La descompunerea termică a hidrocarburilor saturate, între 700 și 800°, au fost decelați, prin metoda oglinzilor, radicali liberi, în special metil și etil. Radicalii mai mari, deși se formează probabil și ei, nu pot fi identificați fiindcă se descompun ușor, la temperaturi de peste 300-400°, în radicali mai simpli și alchene (F. O. Rice, 1931):



(v. "Descompuneri termice ale hidrocarburilor", p. 405).

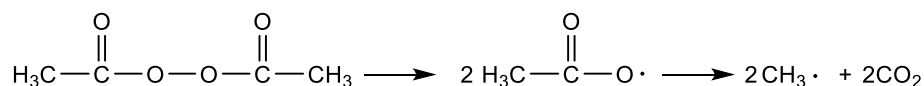
3. Ca exemplu al unei descompuneri fotochimice în fază gazoasă, cu formare de radicali liberi, vom menționa descompunerea cetonei sub influența luminii ultraviolete. Prin absorbția unei cuante de energie, acetona se rupe într-un radical metil și un radical acetil, care la rândul său se descompune repede în metil și oxid de carbon:



Metilul se regăsește sub formă de etan. Apariția radicalului acetil a fost stabilită prin izolarea, în cantitate mică, a produsului de dimerizare, diacetilul, $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$, și prin reacția cu bioxid de plumb, PbO_2 , care duce la acetat de plumb, $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$. În mod similar se descompun fotochimic și alte cetone, ca dietil-, dipropil-, dibenzil-cetona și benzofenona, care dau naștere radicalilor liberi etil, propil, benzii și fenil. Radicalii formați în reacțiile de descompunere fotochimice ale cetonei au fost identificați în mod cert prin metoda oglinzilor metalice.

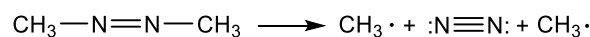
Radicali liberi în soluție. Prin metode similare acelor prin care se formează radicali liberi în fază gazoasă (descompuneri termice, descompuneri fotochimice, transfer de electroni) se formează radicali liberi și în soluție. Dizolvanții cei mai adecvați pentru aceste reacții sunt cei nepolari.

Descompunerea termică a peroxizilor de acil are loc prin ruperea legăturii dintre cei doi atomi de oxigen peroxidici, care este cea mai slabă legătură din moleculă. Reacția are loc pe la 60-100°. Peroxidul de acetil dă naștere radicalului acetoxi care trece, prin eliminare de bioxid de carbon, în radicalul metil:



Reacția este generală; din peroxidul de propionil se formează radicalul etil, $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$, iar din peroxidul de benzoil, radicalul fenil, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ (v. și p. 259) etc.

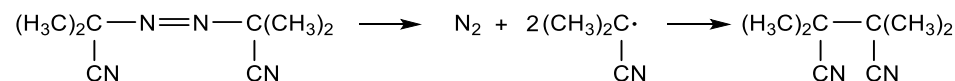
Numeroși azo- și diazo-derivați dau, prin descompunere termică, radicali liberi. Forța motoare a acestor reacții este formarea moleculei de azot, excepțional de stabilă. Azometanul se descompune, în fază gazoasă, la 450-550°, dând radicali metil, ce pot fi identificați prin metoda oglinzilor:



Azobenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$, nu dă radicali liberi prin descompunere termică, pentru motive ce vor fi arătate în alt loc (p. 584).

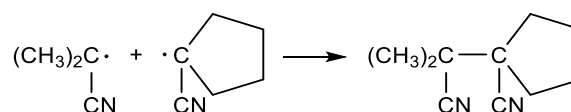
Azonitrilii, ușor de obținut (p. 593), se descompun termic, la slabă încălzire (80-100°) în dizolvanți inerți sau prin expunere la lumină ultravioletă, dând azot și radicali liberi. Aceștia se

dimerizează, în cea mai mare parte, de ex. azoizobutironitrilul dă tetrametilsuccinonitril:



Despre folosirea azoizobutironitrilului ca inițiator în reacții de polimerizare și în alte reacții radicalice înlănțuite v. p. 267.

S-a dovedit formarea de radicali liberi, în această reacție, descompunând în amestec de azonitrili diferiți; se obțin și dimeri micști:



Diferite forme ale diazo-derivaților aromatici dau prin descompunere termică radicali liberi fenil, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, și alți radicali liberi aril. Despre aceste reacții v. p. 606.

Prin transfer de electroni, se generează radicali liberi în soluție în cursul sintezei Kolbe (p. 225, 380).

Radicali liberi, în concentrații mici, există în cele mai felurite materiale, în stare solidă. Faptul acesta a fost descoperit cu ajutorul spectrelor de rezonanță electronică de spin, care permit, în condiții optime, să se deceleze până la 10^9 radicali, adică aprox. 10^{-14} moli. S-au găsit de ex. într-un semicocș, obținut la 550° , radicali în proporție de $3 \cdot 10^{19}/\text{g}$ sau 1 radical la 1600 atomi de carbon. Fără îndoială că în procesul de carbonizare se formează cristalite de grafit cu orbitali parțial ocupați la atomii periferici. S-au putut de asemenea urmări radicalii liberi ce apar în cursul reacțiilor de polimerizare și cei captați sub formă de macroradicali în polimeri de metacrilat de metil. Materiale (ca polistiren, amino-acizi, unghii, solzi de pește etc.) expuse razelor X, razelor γ și bombardamentelor cu electroni și neutroni conțin radicali liberi. Vătămarea țesuturilor prin aceste radiații se datorește formării de radicali liberi.

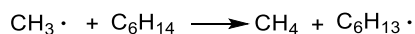
Reacțiile radicalilor liberi în soluție. Unele reacții ale radicalilor liberi în soluție se aseamănă cu ale radicalilor în fază gazoasă (de ex. reacțiile cu metale ca Hg, Sn, analoage reacției radicalilor gazoși cu oglinzi metalice). Altele sunt însă diferite. În soluție, probabilitatea întâlnirii unui radical cu o moleculă a dizolvantului este mult mai mare decât a întâlnirii cu un alt radical. De aceea, reacțiile cele mai frecvente ale radicalilor sunt reacțiile cu dizolvantul. Radicalii foarte reactivi, adică foarte bogați în energie interacționează neselectiv, cu prima moleculă întâlnită. Aceste reacții necesită energie de activare foarte mică, deci viața radicalului în soluție este foarte scurtă. Există însă radicali mai puțin reactivi, care pot persista în soluție până întâlnesc o moleculă suficient de reactivă sau un alt radical cu care se combină.

Reacțiile radicalilor în soluție se pot grupa în trei clase, precum urmează:

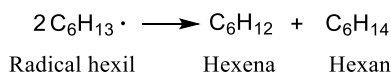
1. *Transfer de atomi de hidrogen de la molecule saturate la radicali.* Radicalii liberi reactivi extrag atomi de hidrogen din moleculele dizolvantului sau din orice alte molecule prezente și se

transformă prin aceasta în molecule saturate, în timp ce ia naștere un nou radical liber, care se stabilizează printr-una din reacțiile radicalilor liberi.

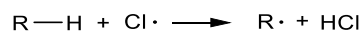
a. Ca exemplu vom menționa întâi descompunerea acetonei prin iradiere cu lumină ultravioletă, o reacție care are loc și în fază gazoasă (v. mai sus) și în care se fotmează radicali metil. Dacă se folosește ca dizolvant o hidrocarbură saturată, de ex. hexan, radicalii metil nu se stabilizează prin dimerizare, formând etan, ci extrag un atom de hidrogen din hexan și dau metan (R. G. W. Norrish):



Radicalul hexil ce ia naștere se stabilizează prin disproporționare. Cantitatea de hexenă formată este în raport stoechiometric cu metanul degajat:

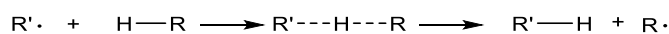


b. Reacțiile de transfer de hidrogen se întâlnesc ca reacții elementare, în multe reacții înlănțuite dintre care unele de mare însemnătate practică, ca de ex. autoxidarea alchenelor (p. 259), a altor hidrocarburi (p. 518), a eterilor, aldehydelor, acizilor nesaturați superiori, precum și reacțiile de halogenare homolitică ale hidrocarburilor și ale altor compuși (p. 421). În aceste reacții din urmă, transferul de hidrogen se face de la un compus saturat la un *atom liber* de halogen:



În aceeași categorie se numără reacția de transfer de lanț în polimerizarea macromoleculară (p. 270).

c. Reacțiile de transfer de atomi de hidrogen au loc prin mecanismul stării de tranziție (p. 174):



Energia noii legături, în curs de formare, servește la desfacerea vechii legături. Cu cât această legătură (R-H) este mai slabă, cu atât reacția va decurge mai ușor (adică mai repede, cu energie de activare mai mică). Energia legăturilor R-H variază în ordinea $R_{\text{prim.}} > R_{\text{sec.}} > R_{\text{tert.}}$ (tabela p. 140). Este deci de prevăzut că atomul de hidrogen legat de un alchil terțiar va fi cedat mai ușor, unui radical, decât hidrogenul legat de un alchil secundar și acesta decât hidrogenul legat de un alchil primar.

Experiența confirmă această prevedere teoretică: radicalul metil (obținut prin descompunerea fotochimică a dimetil-mercurului) reacționează cu etanolul și neopentanului (care conțin numai C-H primari) mai încet (energia de activare, $E = 8,2$ kcal/mol), decât cu *n*-butanolul (care conține și C-H secundari; $E = 5,5$ kcal/mol), iar izobutanul (care conține C-H terțiar) reacționează cel mai repede ($E = 4,2$ kcal/mol).

După cum se vede, reacțiile de transfer de hidrogen, deși foarte rapide, nu sunt complet neselective.

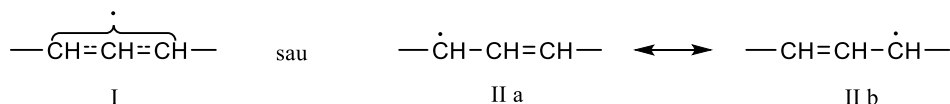
d. Un compus R-H cedează cu atât mai ușor un atom H (unui radical), cu cât radicalul liber R, care ia naștere astfel, este mai stabil (căci energia de conjugare a radicalului R. contribuie la ruperea legăturii R-H, în starea de

tranziție). Un exemplu este *radicalul alil*, ce ia naștere prin transferul unui atom de hidrogen de la așa-numita poziție alilică a unei alchene, la un radical liber (v. p. 139):

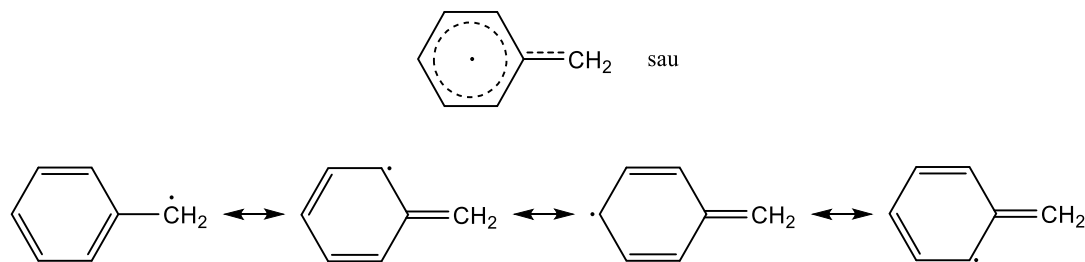


Energia de conjugare a radicalului 2-metilalil este evaluată la 12 kcal/mol (Benson, 1963).

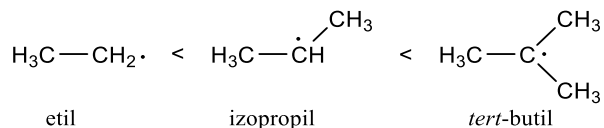
În radicalul alil, un orbital p , ocupat cu un singur electron, este vecin cu un orbital molecular π , ocupat de doi electroni. Acești orbitali fuzionează în doi orbitali moleculari extinși care includ toți cei trei atomi ai sistemului alilic. (Orbitalul de energie mai joasă este ocupat de doi electroni, cu spin opus; cel de energie mai înaltă de un singur electron.) Această stare se poate reprezenta în teoria orbitalilor moleculari prin formula I, în teoria legăturilor de valență prin cele două structuri limită (IIa și b):



O stabilizare similară se produce în radicalul benzii, în care electronul impar se conjugă cu sistemul de electroni π al nucleului aromatic:

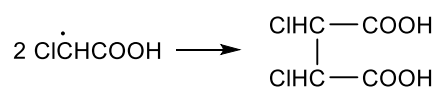
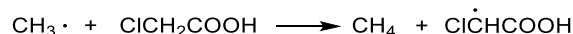


O serie de fapte experimentale arată că radicalii alchil suferă o stabilizare cu atât mai avansată (deși mai slabă ca aceea din sistemele alilice) cu cât atomul cu electron impar posedă mai mulți substituenți alchil:

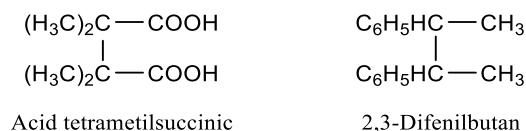


Această stabilizare se atribuie, de obicei, unui efect de hiperconjugare (conjugare σ - π ; v. p. 80). Radicalii metil $\text{CH}_3\cdot$ și fenil $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ în care asemenea efecte de stabilizare nu sunt posibile, sunt radicalii cei mai reactivi.

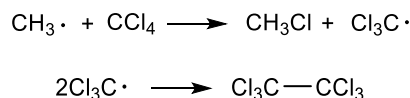
e. Radicalii metil, etil și fenil (nu însă izopropil și *tert*-butil) extrag hidrogen din acizi carboxilici, ca acidul monocloracetic și acidul izobutiric, și din alchil-benzeni pe care îi transformă în radicali liberi conjugați prea săraci în energie pentru a extrage hidrogen din dizolvant. Acești radicali stabiliizați pot exista în soluție un timp destul de lung până ce se întâlnesc câte doi, dimerizându-se. Astfel, dacă se descompune peroxid de acetyl, într-o soluție de acid monocloracetic, în acid acetic, se formează acid diclorsuccinic (M. S. Kharasch, 1945):



Acidul izobutiric, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, tratat în mod similar, dă acid tetrametilsuccinic, iar hidrocarburile aromatice cu catenă laterală de tipul etibenzenului, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ trec în difenil-alcani simetrici (Kharasch):



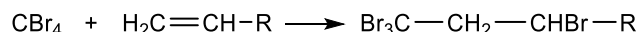
f. Analog transferului de atomi de hidrogen se produce transfer de atomi de halogen de la dizolvanți halogenați (de ex. tetraclorură de carbon) la radicali liberi. Astfel, radicalul metil, produs prin descompunerea peroxidului de acetil, dă naștere reacției:



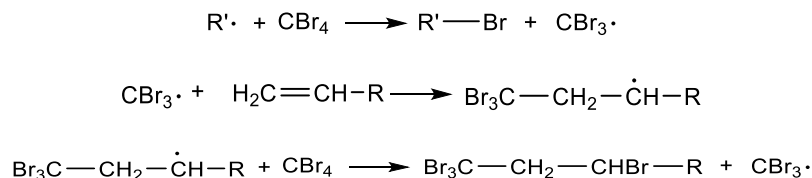
În afară de radicalul metil, mai reacționează în acest mod radicalii etil, *n*-propil, izopropil și fenil, nu însă radicalii *terț*-butil, benzil și trifenilmetil.

2. *Adiția radicalilor liberi la duble legături alchenice.* Adiția radicalilor la duble legături alchenice constituie reacția fundamentală a polimerizării prin mecanism înlanțuit radicalic.

O serie de compuși halogenați, ca: CBr_4 , CCl_4 , CCl_3Br , PCl_3 , CH_3SiCl_3 , se adăunează la alchene, în prezența peroxizilor de acil, a luminii ultraviolete sau a ambelor:

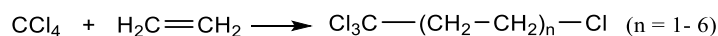


Reacția are loc conform schemei următoare (în care $\text{R}' \cdot$ este un radical inițiator al reacției înlanțuite):



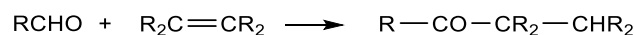
Adiția radicalului are loc întotdeauna la atomul de carbon cel mai puțin substituit (mai bogat în hidrogen) al alchenei, căci în modul acesta se formează un radical secundar sau terțiar, mai stabil, după cum s-a arătat, decât radicalii primari. Din cauza aceasta, ordinea reactivității diferitelor alchene simple este: etena < propena < izobutena, sau etena < stirenul < difenil-etena nesim.

Adiția tetraclorurii de carbon la etenă poate fi condusă și în așa mod (concentrație mică de inițiator, peroxid de benzoil; presiune mare, 100 at, de etenă), încât simultan cu adiția să se producă și o polimerizare:



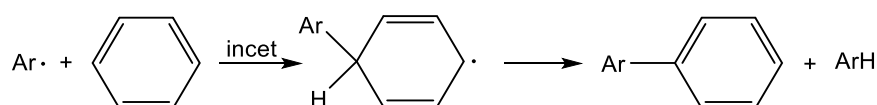
În aceleași condiții în care se adăunează la alchene compușii halogenați descriși mai sus se mai adăunează, printr-un mecanism radicalic similar, unii compuși ai sulfului (RSH , NaHSO_3), ai

azotului (R_2NH) și aldehyde. Ultimele dau cetone:

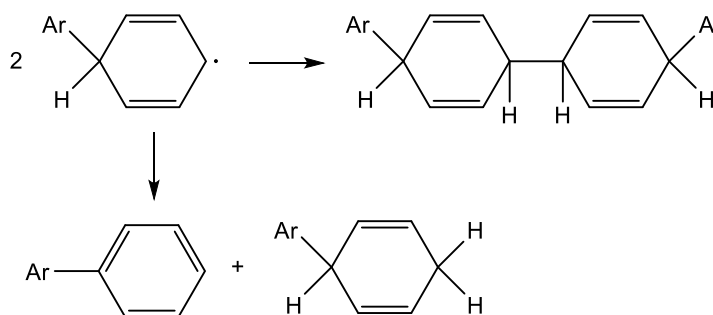


3. *Substituția aromatică prin radicali liberi.* Au fost studiate în special reacțiile de substituție ale benzenului și altor compuși aromatici, cu grupe fenil și alte grupe aril, în care se formează derivați ai bifenilului.

Radicalii liberi arii ($C_6H_5\cdot$ etc.), obținuți prin descompunerea termică a peroxidului de benzoil (sau a unor derivați substituți ai săi), se adăunează la hidrocarburi aromatice dând un intermediar radicalic, mult asemănător celui ce apare în substituția aromatică electrofilă (p. 334). Acest intermediar se stabilizează fie prin cedarea unui atom de hidrogen unui al doilea radical ($Ar = C_6H_5$):



fie prin dimerizare și disproporționare (D. F. DeTar, 1958):



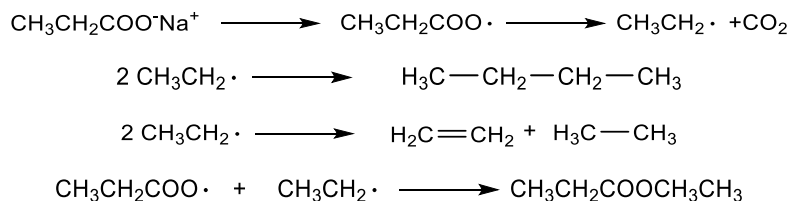
Dimerul hidroaromatic de mai sus poate fi izolat dacă se lucrează în atmosferă de gaz inert; în condițiile de lucru normale el este însă oxidat de către aer și produsul de reacție predominant este bifenilul respectiv, alături de mici cantități de quaterfenil.

Arilarea derivaților monosubstituiți ai benzenului, C_6H_5X , duce la aceiași produși de reacție, indiferent de sursa utilizată pentru producerea radicalului fenil: peroxid de benzoil, nitrozoacetanilidă (v. p. 603), benzendiazoacid sau fenil-azotrifetilmetan (D. H. Hey, 1934). Substituenții atrăgători de electroni ($X = F, Cl, Br, I, NO_2, CN, SO_3CH_3, CF_3$) activează nucleul benzenic, cei respingători de electroni (CH_3, CH_2CH_3 etc.) îl dezactivează. Efectul acesta este contrar celui observat la substituția aromatică electrofilă și asemănător celui de la substituția nucleofilă (fiind însă mult mai slab decât în substituțiile heterolitice).

De asemenea nu sunt respectate regulile de orientare ale substituției (p. 339). Indiferent de natura substituentului preexistent în nucleu este privilegiată poziția *orto*, după care urmează *para*, poziția *meta* urmând în rândul al treilea. Proporțiile de izomeri *orto* : *meta* : *para* nu variază atât de mult ca la substituțiile electrofile și nucleofile; substituția homolitică decurge deci mai puțin selectiv.

Reacții radicalice prin transfer de electroni. *Mecanismul sintezei anodice a hidrocarburilor* (p. 225), prin radicali liberi intermediari, multă vreme pus la îndoială, este astăzi confirmat prin experiențe clare. Producții secundari

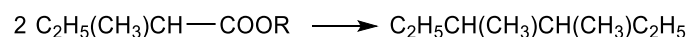
ai reacției sunt caracteristici pentru reacții radicalice (dimerizare, disproporționare). Astfel, la electroliza propionatului de sodiu, se obțin următorii produși:



Dovada formării radicalului acetoxi, $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$, la electroliza acetatului de potasiu, s-a adus efectuând reacția în prezența unui compus aromatic, anisolul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$. S-a putut izola un produs de substituție aromatică, acetoxianisolul, $\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$.

Dacă electroliza acetatului de potasiu se efectuează în prezența de stiren, se formează și polistiren. S-a putut dovedi că polimerizarea stirenului este inițiată prin radicali metil.

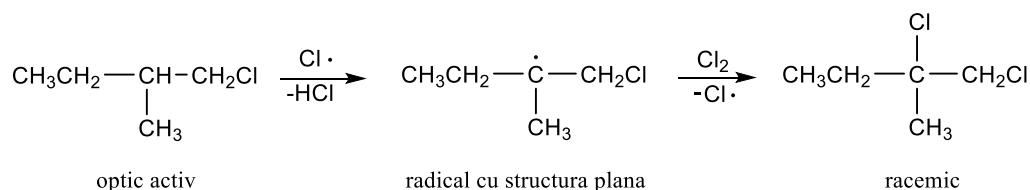
Prin electroliza (-)-metil-etil-acetatului de potasiu, se formează 3,4-dimetilhexan optic inactiv (E. S. Wallis, 1933):



Configurația sterică a radicalilor liberi. Sunt două posibilități pentru repartiția celor șapte electroni în jurul atomului de carbon central dintr-un radical liber. Una din ele prevede hibridizare sp^2 pentru cei șase electroni de legătură și plasarea electronului impar într-un orbital p nehibridizat (v. fig. 16, p. 69); cealaltă posibilitate prevede hibridizarea sp^3 pentru toți electronii, unul din orbitalii hibridi fiind ocupat de un singur electron. În primul caz, radicalul ar avea structură plană, în cel de-al doilea piramidală.

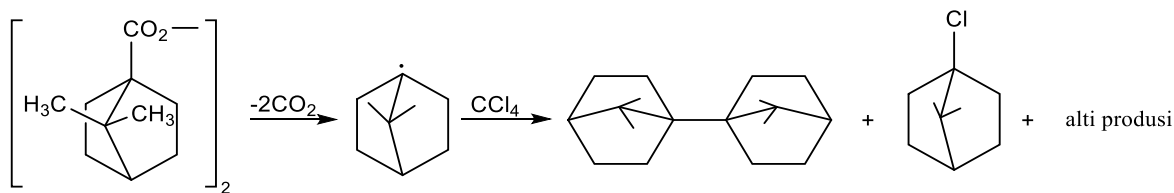
Studiul spectrelor în ultraviolet (G. Herzberg, 1956) și al spectrelor de rezonanță electronică de spin (Smaller și Matheson, 1958), a radicalilor metil și etil obținuți în fază gazoasă prin iradierea metanului și a dietil-zincului, indică configurație plană.

La aceeași concluzie duc și cercetările stereochemice. Acestea se bazează pe reacțiile unor compuși optic activi, decurgând prin radicali liberi; produșii de reacție sunt de obicei racemici. Astfel, la clorurarea clorizopentanului, în condiții homolitice (v. p. 421), diclorizopentanul obținut este optic inactiv (racemic) (M. S. Kharasch, 1940):



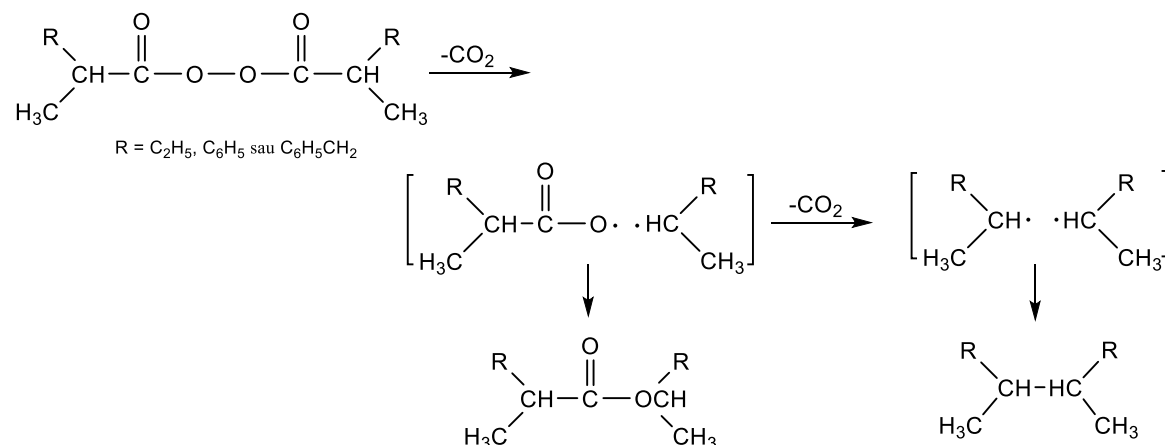
Radicalul liber având structură plană, formarea celor doi enantiomeri, în reacția cu clorul, este la fel de probabilă. Concluzia aceasta nu este însă riguros logică: dacă radicalul ar avea o configurație piramidală și cele două forme ar trece ușor una în alta (cum este cazul la amine; v. fig. 64, p. 581), rezultatul ar fi același.

Sunt indicații că unii radicali liberi (spre deosebire de carbocationi; p. 397) pot exista și în formă neplană, piramidală. Astfel, prin descompunerea termică a peroxidului de apocamfil (I), în soluție de CCl_4 , se obțin produși de reacție care nu pot proveni decât din radicalul liber apocamfil (II), care din cauza structurii sale ciclice este neplan (M. S. Kharasch, 1943) (v. un caz similar p. 388):



După cum se vede, radicalul apocamfil este apt să extragă clor din CCl_4 , spre deosebire de radicalul $(\text{CH}_2)_3\text{C}\cdot$, prea sărac în energie pentru aceasta. Este probabil că stabilitatea mai mare a radicalului *terț*-butil să fie o consecință a configurației sale plane.

Chiar radicalii neciclici pot păstra, în unele reacții, configurația lor spațială. Astfel, la descompunerea unor peroxizi de acil optic activi, se obțin, printre alți produși de reacție, esteri și hidrocarburi care rețin o mare parte din activitatea optică inițială (M. S. Kharasch, 1954):



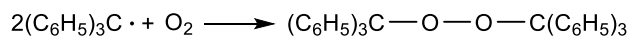
Cea mai plauzibilă explicație este că radicalii liberi, înconjurați încă de moleculele de dizolvant în mijlocul cărora au luat naștere ("în cușcă de dizolvant"), se recombina înainte de a avea timp să adopte configurație plană. Această recombina are o energie de activare egală practic cu zero, în timp ce un radical liber izolat, obligat să reacționeze cu o moleculă saturată, necesită o energie de activare; în acest caz reacția nu este instantanee, radicalul are timp să adopte configurația plană, mai stabilă.

2. RADICALI LIBERI CU VIAȚĂ LUNGĂ (RADICALI STABILIZAȚI PRIN CONJUGARE)

Radicalul liber trifenilmetil a fost obținut la încercarea de a prepara hexafeniletanul prin acțiunea argintului (zincul, mercurul și alte metale au același efect) asupra trifenilclormetanului, în soluție benzenică:

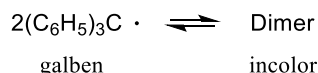


Soluția ce rezultă nu are proprietățile pe care ar fi de așteptat să le aibă hexafeniletanul, ci conține un compus *colorat* galben și foarte *nesaturat*. Acesta se combină momentan cu oxigenul din aer și depune un peroxid incolor, greu solubil. S-a tras de aici concluzia (M. Gomberg, 1900) că în soluție există radicalul liber *trifenilmetil*, care reacționează cu oxigenul în modul următor:



Dacă se realizează însă reacția Wurtz de mai sus în absența riguroasă a aerului, soluția își păstrează indefinit culoarea galbenă și proprietățile nesaturate.

Mai târziu s-a constatat că această soluție conține trifenilmetil în echilibru cu un dimer al acestuia (Schmidlin, Wieland, Piccard):



Dacă se concentrează soluția de mai sus, în absența aerului, echilibrul se deplasează spre dreapta. La evaporare totală se obține dimerul cristalizat, incolor. Radicalul liber se formează numai în soluție, prin disocierea dimerului până la stabilirea echilibrului. Disocierea aceasta poate fi demonstrată calitativ printr-o experiență simplă. Se agită cu aer soluția galbenă obținută prin tratarea trifenilclormetanului cu zinc sau mercur; soluția se decolorează imediat; tot radicalul liber din soluție se transformă în peroxid. După câteva minute reapare însă culoarea galbenă inițială; dimerul existent în soluție se disociază formând trifenilmetil, până la concentrația de echilibru. Reacția de combinare a radicalului liber cu oxigenul are deci o viteză mult mai mare decât reacția de disociere a dimerului. Experiența poate fi repetată de mai multe ori, până ce tot dimerul se transformă în peroxid.

Echilibrul dintre radicalul trifenilmetil și dimerul său. Prin *gradul de disociere*, α , se înțelege raportul dintre numărul de moli disociați de dimer și numărul total de moli. (Disocierea se exprimă de obicei în procente = 100 α .) Dacă volumul soluției este v , atunci concentrația de trifenilmetil va fi $2\alpha/v$, iar concentrația dimerului rămas nedisociat va fi $(1 - \alpha)/v$. Aplicând legea maselor se obține:

$$\underset{1 - \alpha}{\text{Dimer}} \rightleftharpoons \underset{2\alpha}{2(\text{Radical})}$$

$$K = \frac{[\text{Radical}]^2}{[\text{Dimer}]} = \frac{4\alpha^2/v^2}{(1 - \alpha)/v} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)v}$$

în care K este *constanta de echilibru*.

Au fost aplicate trei metode pentru determinarea gradului de disociere α . Cea mai veche constă în măsurători crioscopice sau ebullioscopice, care duc la valori cuprinse între greutatea moleculară a dimerului, M_d , și aceea a radicalului liber. Pornind de la această greutate moleculară aparentă M_a , se determină gradul de disociere, α , prin formula: $\alpha = (M_d/M_a) - 1$. Metoda dă uneori erori sistematice și este limitată, într-un dizolvant dat, de temperatura de topire sau de fierbere a acestuia.

Cea de-a doua metodă se bazează pe faptul că soluțiile radicalilor liberi nu ascultă de legea lui Beer. Potrivit acestei legi, absorbția luminii de către o substanță colorată, în soluție, nu se schimbă la diluarea soluției, fiindcă numărul moleculelor colorate rămâne același. De ex. dacă soluția substanței colorate, conținută în cilindrul vertical al unui colorimetru, este privită de sus, intensitatea culorii va rămâne aceeași când se adaugă dizolvant, fiindcă diluarea este exact compensată de mărirea stratului de soluție străbătut de lumină. Legea se aplică firește numai în cazul când prin diluare nu se produce nicio schimbare chimică în moleculele substanței colorate. În cazul triaril-metililor, diluarea produce o intensificare a culorii, din cauza deplasării echilibrului spre formare de radical liber. Dacă se măsoară intensitatea culorii (așa-numita extincție moleculară, ϵ ; v. vol. II) a soluției la diverse concentrații, se află gradul de disociere cu ajutorul expresiei $\alpha = \epsilon/\epsilon_\infty$ (în care ϵ_∞ este extincția moleculară la diluție infinită și se determină prin extrapolare).

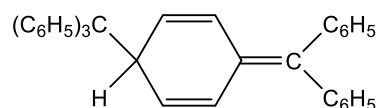
Prin această metodă s-au găsit, în cazul radicalului trifenilmetil, următoarele valori în soluție benzenică, la 20° (v = volumul în litri al soluției conținând un mol de dimer):

v	12,5	98	885	25.700	76.000	∞
Disocierea în % (100 α)	3,6	9,5	25,8	77,5	90	100

Din aceste date rezultă $K = 4,1 \cdot 10^{-4}$; K rămâne constant când se diluează soluția de la 1 până la 6100 (K.Ziegler). Măsurarea gradului de disociere, prin această metodă, putându-se face la diferite temperaturi, s-a constatat, cum era și de așteptat, că disocierea crește mult cu temperatura. Astfel, într-o soluție benzenică de 0,07%, disocierea este de cca. 18% la 13°, de 30% la 30° și de 42% la 43°. Neașteptată este însă influența dizolventului. Astfel s-au găsit următoarele valori pentru $K \cdot 10^4$, la 20°: în propionitril 1,2; în acetonă 1,7; în dioxan 2,5; în benzen 4,1; în cloroform 6,9; în sulfură de carbon 19,2.

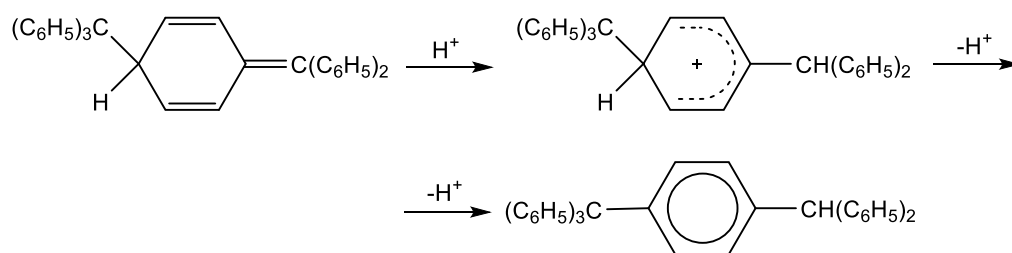
A treia metodă pentru determinarea gradului de disociere în radicali liberi se bazează pe paramagnetismul acestora. După cum s-a arătat înainte (p. 124), susceptibilitatea paramagnetică, χ_{para} datorită spinului necompensat al electronului impar, este de $1280 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. CGS, pentru un mol de radical liber la 20°. Dacă susceptibilitatea paramagnetică măsurată este $\chi_{\text{para}} \cdot 10^{-6}$, atunci gradul de disociere va fi $\alpha = \chi_{\text{para}} / 2560$, căci disocierea totală ar duce la doi radicali liberi.

Reacții. 1. *Dimerizarea.* De la descoperirea reacției de formare a radicalului liber trifenilmetil, până de curând, s-a considerat că dimerul corespunde hexafeniletanului. Recent (H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. (MacLean, 1968) s-a demonstrat, prin măsurători spectrale (spectre de rezonanță magnetică nucleară și în ultraviolet), că dimerul radicalului trifenilmetil are în realitate o structură metilen-ciclohexadienică corespunzând formulei:

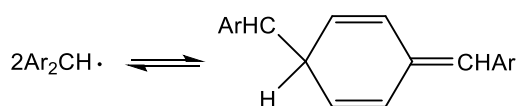


Structura aceasta a dimerului radicalului trifenilmetil a fost propusă pentru prima oară de Jacobson în 1905, dar apoi s-a renunțat la ea în favoarea hexafeniletanului.

Această structură explică bine atât proprietățile fizice (spectre) cât și proprietățile chimice ale dimerului, ca de exemplu izomerizarea în mediu acid (sau bazic) care duce la pentafulenil-*p*-xilen:



Radicalii liberi diaril-metil, $\text{Ar}_2\text{CH}\cdot$, se obțin ușor pe aceeași cale ca radicalul trifenilmetil. Și în acest caz s-a putut dovedi că dimerii, care în soluție se află în echilibru cu radicalii, au structură metilen-ciclohexadienică și nu sunt tetraaril-metani, așa cum se crezuse înainte:



Tetraaril-etanii simetrici, $\text{Ar}_2\text{CH}-\text{CHAr}_2$, au putut fi preparați pe altă cale și au proprietăți fizice (puncte de topire, spectre) mult diferite de cele ale dimerilor radicalilor diaril-metil. Ei se descompun în radicali liberi mult mai greu decât dimerii respectivi.

Hexafeniletanul nu a putut fi încă sintetizat.

2. *Autoxidarea.* Din cauza mării sensibilități față de oxigen a radicalilor liberi triaril-metilici (v. mai sus), soluțiile acestor compuși nu pot fi preparate și mânuite decât în aparate complet izolate de atmosferă. Combinarea cu oxigenul este o reacție înlănțuită:

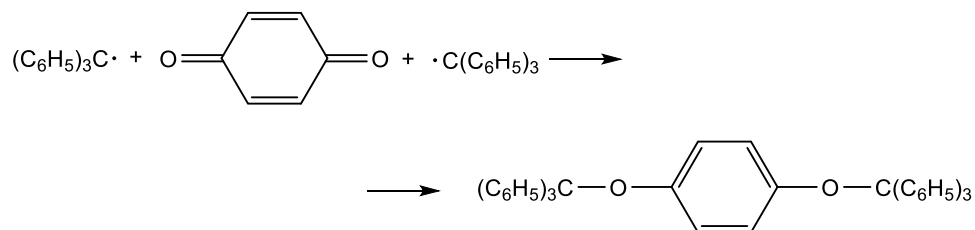


Reacția cu oxigenul se utilizează pentru recunoașterea și dozarea radicalilor liberi triaril-metil.

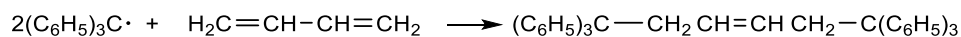
În prezența pirogalolului (un antioxidant, v. p. 258), reacția ia un alt curs, căci radicalul peroxidic extrage un atom de hidrogen dinpirogolol și dă cantitativ hidropoxidul $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOH}$. Reacția a doua a lanțului nu se mai produce, ci fiecare radical trifenilmetil ce ia naștere prin disocierea spontană a dimerului reacționează imediat cu oxigenul și apoi cu antioxidantul. Cea mai lentă dintre aceste reacții este disocierea dimerului care devine, în această variantă, reacția determinantă de viteză. De aceea, viteza totală de reacție este mult mai mică decât în autoxidarea înlănțuită (K. Ziegler).

Studiul acesta este interesant și prin aceea că dezvăluie modul de acțiune al antioxidantului: acesta distruge radicalul hidropoxidic, $\text{ROO}\cdot$, și nu hidropoxidul ROOH .

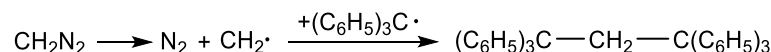
3. *Reacții de adiție.* Chinona adăunează radicali trifenilmetil, dând un eter al hidrochinonei:



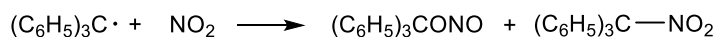
Trifenilmetilul nu reacționează cu alchenele simple, dar se adăunează în 1,4 la diene:



Diazometanul se adăunează, descompunându-se probabil intermediar în metilenă liberă, și dă hexafenilpropan:



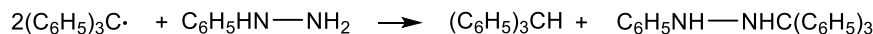
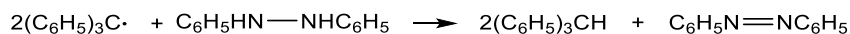
Trifenilmetilul reacționează cu alți radicali liberi, unindu-se cu ei. La fel se comportă și față de oxidul de azot și de hipoazotidă, care au caracter de radical liber (număr impar de electroni):



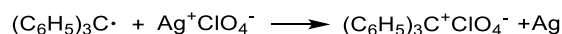
Clorul și bromul se adăunezi dând trifenilclormetan și trifenilbrommetan. Adăția iodului este însă reversibilă:



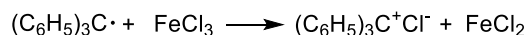
4. *Reacția de extragere de hidrogen* din hidrocarburi, caracteristică pentru radicalii alchilici, nu se produce la radicalii triaril-metil, din cauza reactivității prea mici a acestora. Acești radicali pot însă extrage atomii de hidrogen mult mai reactivi, din hidrazinele organice:



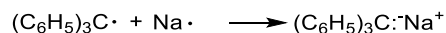
5. *Reacții de transfer de electroni*. Întocmai ca metalele cu potențial negativ mare, radicalii liberi triaril-metil reduc sărurile de mercur, argint, aur sau platină, punând metalul în libertate:



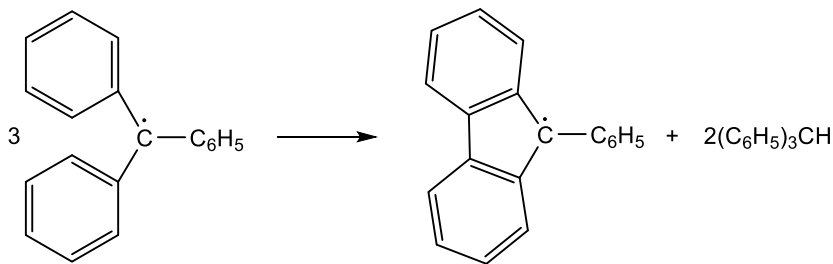
De asemenea reduc clorura ferică la clorură feroasă:



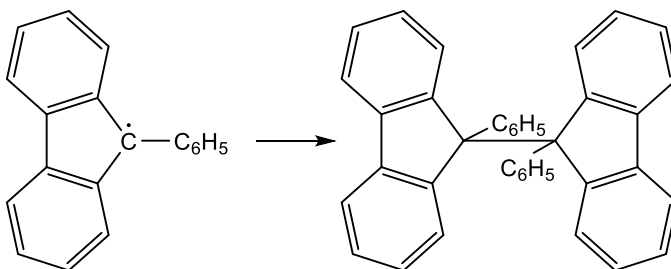
Radicalul trifenilmetil poate funcționa și ca acceptor de electroni. În soluție de benzen-eter reacționează cu sodiu metalic sau cu amalgam de sodiu și dă trifenilmetil-sodiul de culoare roșie-închis:



6. Lumina decolorează soluțiile de trifenilmetil provocând o reacție de disproporționare, de același tip cu cea întâlnită la radicalii liberi cu viață scurtă: un radical trifenilmetil pierde doi atomi de hidrogen pe care-i primesc alți doi radicali și dau trifenilmetan. Primul radical trece în radicalul fenilfluorenil, care se dimerizează:



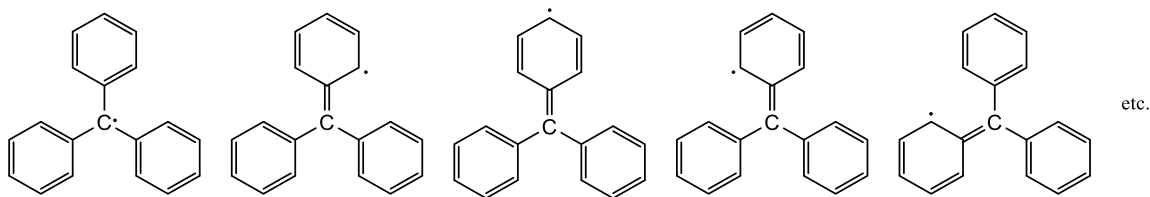
Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al dimerului, radicalului fenilfluorenil marcat cu ^{13}C la atomul central arată că acest radical dimerizează în alt mod decât radicalul triaril-metil (H. A. Staab, 1971):



Până în prezent acesta este singurul dimer al unui radical triaril-metil la care structura de hexaaril-etan este riguros dovedită.

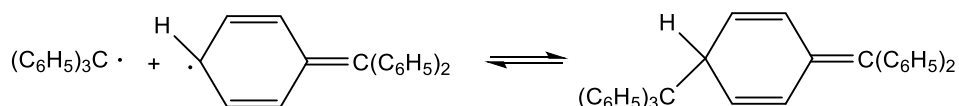
Din cele de mai sus reiese că reacțiile radicalilor liberi triaril-metil sunt de aceeași natură cu ale radicalilor liberi cu viața scurtă, dar cei dintâi sunt mult mai puțin reactivi.

Structura radicalilor de echilibru. 1. Reactivitatea (relativ) redusă (stabilitatea mărită) a radicalilor liberi triaril-metil, în comparație cu radicalii alchil simpli, se datorește conjugării electronului impar cu electronii π ai celor trei nuclee aromatice. Prin aceasta electronul impar nu mai este localizat la atomul central, ci face parte dintr-un sistem de orbitali moleculari extinși (E. Hückel, 1933 ; L. Pauling 1933), ceea ce se poate reprezenta prin structuri limită de felul celor următoare:



Conform unui calcul mecanic cuantic, densitatea electronului radicalic este maximă la atomul central (cca. 30%), restul fiind dispersat între cele nouă poziții *orto* și *para* ale inelelor benzenice. Faptul acesta este confirmat de spectrul de rezonanță electronică de spin, al radicalului trifenilmetil (cu izotop ^{13}C la atomul central), o metodă care permite să se determine densitățile de electroni în diferitele regiuni ale sistemelor conjugate (F. C. Adam și S. I. Weissmari, 1958).

Faptul că prin delocalizarea electronului necuplat, acesta apare într-o oarecare măsură și în poziția *para* a inelelor benzenice explică reacția de dimerizare a radicalului trifenilmetil, care poate fi înțeleasă astfel:

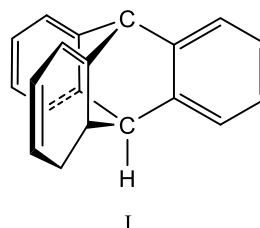


Cauza pentru care la dimerizarea radicalilor trifenilmetil (sau a altor radicali aril-metil asemănători) nu se obțin aril-etani, deși densitatea electronică este maximă la atomul central, este de natură sterică. La apropierea a doi radicali trifenilmetil cu atomii de carbon centrali unul spre altul apar împiedicări mari. Această împiedicare este mult micșorată dacă atacul centrului radicalic are loc în poziția *para* a unuia dintre nucleele aromatice, ca în schema de mai sus. Dacă în această poziție se găsește o grupă voluminoasă (de ex. *terț*-butil), reacția de dimerizare este complet împiedicată, iar radicalii respectivi sunt stabili chiar în stare solidă.

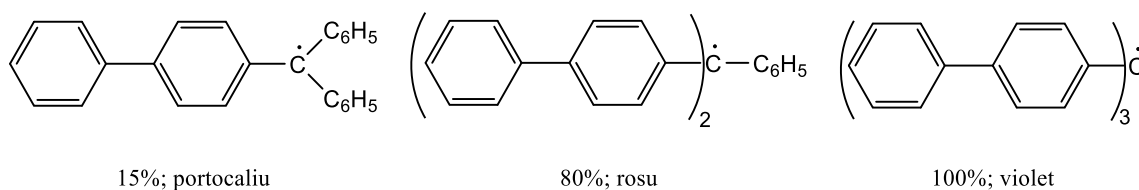
2. Stabilitatea radicalilor trifenilmetil este determinată de conjugarea electronului necuplat, cu grupele aril, care necesită coplanaritatea sistemului. Acest lucru reiese clar din faptul că radicalul triptilic (I)¹, în care cele trei nuclee

¹ Obținut prima oară din aductul dien al antracenului cu chinona (v. p. 263) printr-o succesiune de mai multe reacții (P. D. Bartlett, 1942).

benzenice sunt împiedicate să adopte o poziție plană, nu se formează prin tratarea compusului bromurat corespunzător cu metale. Radicalul I a putut fi obținut din peroxidul acidului carboxilic corespunzător (prin metoda generală, p. 375) și se comportă ca un radical liber cu viață scurtă foarte reactiv, ce extrage atomi de hidrogen din dizolvant dând tripticen (P. D. Bartlett, 1950; v. vol. II).

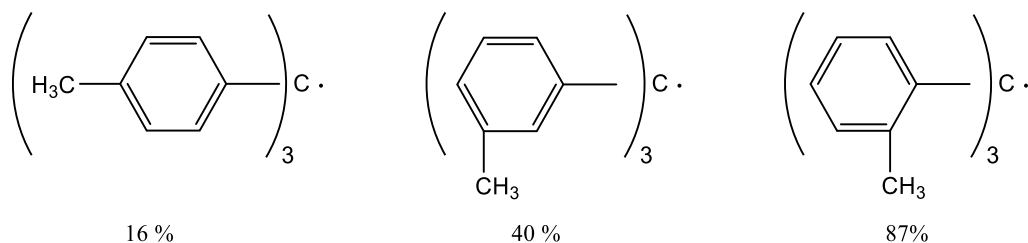


Stabilitatea radicalilor triaril-metil. Conform celor de mai sus, mărirea posibilităților de conjugare trebuie să crească tendința de disociere a dimerilor, respectiv stabilitatea radicalilor triaril-metil. Experiența confirmă această prevedere a teoriei. Înlocuirea grupelor fenil cu α - sau β -naftil, mărește mult tendința de disociere. Cel mai clar apare acest efect la următorii bifenilimetili (W. Schlenk, 1910):



Ultimul dintre acești radicali, tribifenilimetilul, este complet neasociat chiar în stare solidă (pulbere cristalină, verde-închis, extrem de nestabilă, p.t. 186°) după cum s-a stabilit prin metoda susceptibilității magnetice.

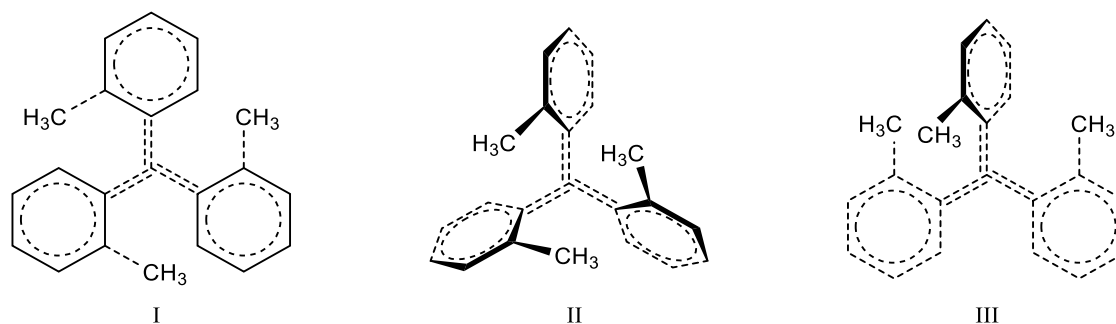
Introducerea de substituenți la nucleele benzenice din trifenilmetil mărește întotdeauna stabilitatea radicalului indiferent de natura substituentului. Influența grupei metil asupra gradului de disociere este dependentă de poziția acestei grupe în nucleul aromatic:



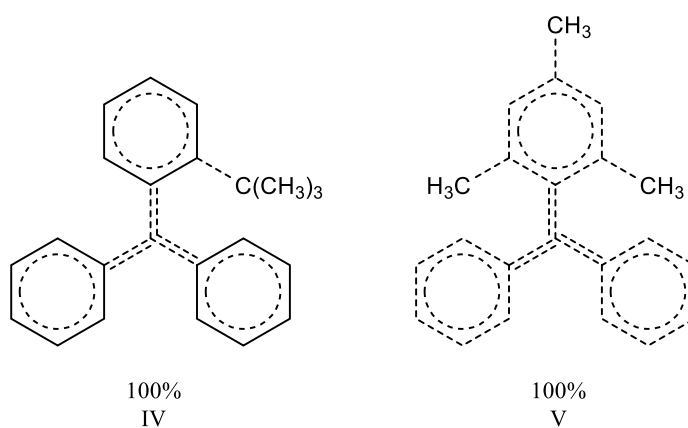
Creșterea enormă a gradului de disociere, când grupa metil se află în poziția *meta* și mai ales în poziția *orto*, dovedește o influență de natură sterică.

Grupele metil din pozițiile *orto* ale inelelor benzenice interferează cu atomii de hidrogen vecini, făcând astfel imposibilă configurația plană a moleculei (I). De aceea fie toate trei inelele

benzenice sunt rotite în plan cu un anumit unghi (II), fie două inele sunt coplanare, iar al treilea este perpendicular pe planul acestora (III):



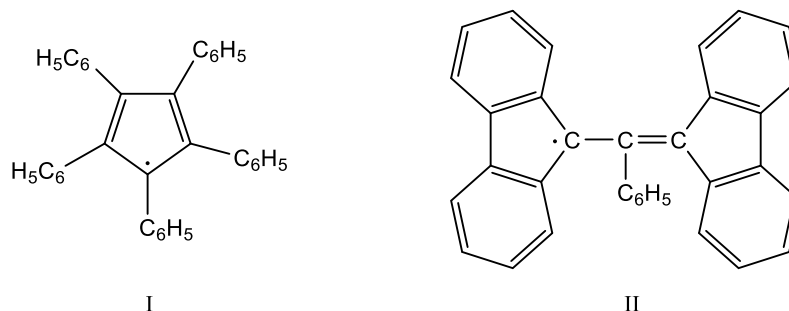
Datorită acestei orientări a inelelor, energia de conjugare scade, după cum arată calculul, la cca. o treime din aceea a radicalului trifenilmetil nesubstituit. Totuși, contrar așteptărilor, gradul de disociere nu scade, ci crește, uneori până la disocierea totală. Din cauza formei radicalului, acesta nu se poate apropia cu atomul central de poziția *para* a nucleului aromatic dintr-un alt radical. O singură grupă *terț*-butil, deosebit de voluminoasă, într-o poziție *orto* a unuia din inelele radicalului trifenilmetil (IV) ajunge pentru a suprima orice tendință de asociere. De asemenea sunt complet neasociați radicalii mesitol-difenil-metil (V):



Reacția de dimerizare poate fi împiedicată, după cum s-a arătat mai înainte, și prin introducerea unor substituenți voluminoși în poziția *para*.

Alte tipuri de radicali liberi stabiliizați prin conjugare. Radicalul pentaftenil-ciclopentadienil (I), de culoare roșie, este remarcabil prin absența oricărei tendințe de a asocia, constatată prin măsurători magnetice. (Cu oxigenul reacționează însă repede; K. Ziegler, 1925.) Stabilitatea mare a acestui radical se datorește conjugării puternice (cinci structuri limită cu electronul impar

pe rând la cei cinci atomi ai ciclului central și alte 15 structuri fulvenice, cu electronul în pozițiile *o*, *o*, *p* ale nucleelor benzenice).



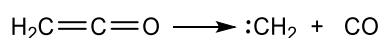
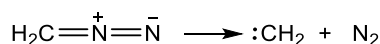
Radicalul II (α,γ -bis-difenilen-*p*-fenilalil) este un radical alil (p. 377), stabilizat prin substituirea cu nuclee aromatice. Remarcabile sunt lipsa oricărei tendințe de a dimeriza și de a se combina cu oxigenul (C. F. Koelsch, 1957).

Se mai cunosc radicali liberi stabilizați prin conjugare, în care sistemul conjugat cuprinde și atomi de oxigen, azot, sulf și alte elemente (v. p. 495 și 589; v. și vol. II “Semichinonele”).

3. CARBENE

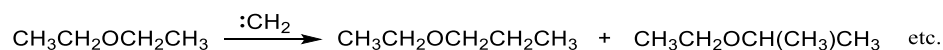
Asemănători radicalilor liberi prin marea lor reactivitate și prin neutralitatea lor electrică, dar diferiți prin structura lor, sunt intermediarii nestabili numiți *carbene*, derivând de la carbonul bivalent.

Metilena sau *carbena*, :CH_2 , se formează prin descompunerea termică sau fotochimică a diazometanului și a cetenei, în tuburi de cuarț (T. G. Pearson, 1938):

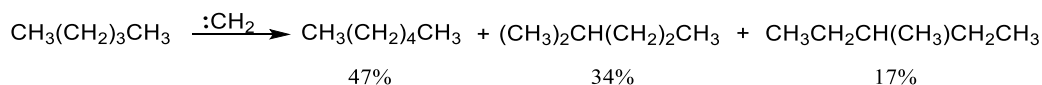


Metilena a fost decelată prin tehnica oglinzilor metalice (p. 373; ea face să dispară oglinzile de Se, Te, As și Sb, nu însă pe acelea de Zn, Cd, Pb, Tl și Bi). Cu oglinda de telur, formează politeluro-formaldehidă, $(\text{CH}_2\text{Te})_n$. Viața metilenei este mult mai lungă decât a radicalului metil, concentrația în gaz nesuferind nicio scădere la străbaterea unui tub de 80 cm, timp de 0,05 s, în dispozitive experimentale asemănătoare celor folosite la obținerea radicalului metil. Reacția normală de stabilizare a metilenei, în fază gazoasă, este dimerizarea la etenă.

Prin iradierea diazometanului cu lumină ultravioletă în soluție eterică, se formează metilenă care, în parte se transformă în *polimetilenă*, $(\text{CH}_2)_n$ în parte, reacționează cu eterul, dând eteri superiori (H. Meerwein, 1942):

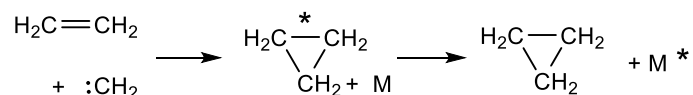


Metilena este considerată ca “reactivul cel mai neselectiv din chimia organică”. Produsă (prin descompunerea fotochimică a diazometanului în soluție de *n*-pentan, reacționează cu acesta dând următorii compuși (W. von E. Doering, 1956):

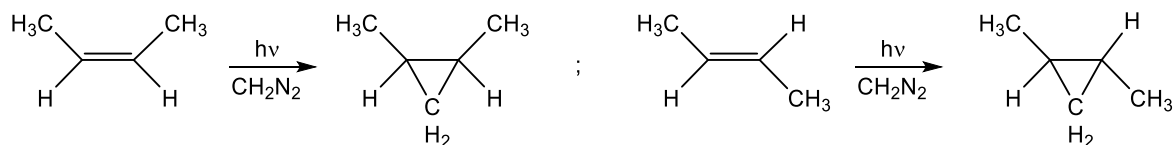


Distribuția statistică, într-o reacție complet neselectivă ar fi: 50:33,3: 16,7. Faptul că ciclopentanul, tratat în mod asemănător, dă numai metilciclopentan și nu ciclohexan, dovedește că metilena reacționează numai cu legătura CH nu reacționează cu legătura C-C.

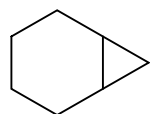
Metilena, obținută prin fotoliza cetenei în fază gazoasă, are o căldură de formare de cca. 80 kcal/mol. La întâlnire cu o moleculă de etenă, formează ciclopropan ce conține energie (vibratorie) în exces (*) față de energia medie a moleculelor gazului (o așa-numită “moleculă caldă”). Din cauza aceasta, ciclopropanul format se izomerizează imediat dând propenă. Dacă însă sunt prezente moleculele unui gaz inert (M), ce preiau cca. 15 kcal/mol, se poate izola ciclopropan (G. B. Kistiakowsky, 1956; H. M. Frey, 1957):



Adiția carbenelor la dubla legătură a alchenelor este una din reacțiile cele mai importante pentru obținerea inelului ciclopropanic (p. 234). Adiția are loc stereospecific: din *cis*-2-butena se formează, cu metilena obținută prin fotoliza diazometanului, aproape numai *cis*-1,2-dimetilciclopropan; din *trans*-2-butenă se formează *trans*-1,2-dimetilciclopropan, alături de produși ai reacției de intercalare a carbenei, :CH_2 , între atomii C și H ai legăturilor CH (2-pentenă și trimetilenă):



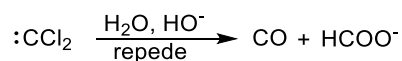
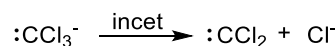
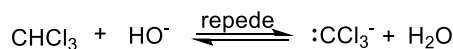
Ciclohexena tratată similar dă norcaran (40%, alături de metilciclohexene izomere). Despre reacția benzenului cu diazometan și cu ester diazoacetic v. p. 307. Esterul diazoacetic se



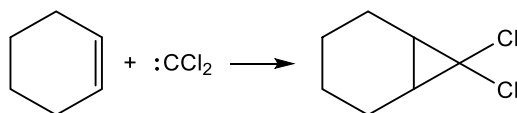
Norcaran

descompune cu formare de carbenă atât fotochimic cât și sub acțiunea catalitică a clorurii sau bromurii cuproase. În această ultimă reacție, carbena nu este destul de reactivă pentru a se adăuna la benzen (probabil din cauza unei legături complexe cu metalul), dar reacționează cu alchenele.

Dihalo-carbene. Măsurători cinetice au arătat că hidroliza bazică a cloroformului, în care se formează oxid de carbon și ioni de formiat, decurge prin intermediul unei diclorcarbene (Y. Sakamoto, 1936; J. Hine, 1950):

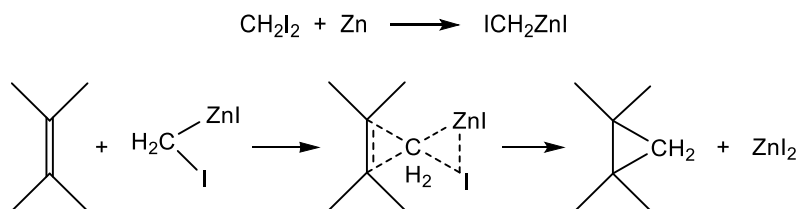


Formarea intermediară a dihalo-carbenelor, în această reacție, a fost dovedită prin captarea lor cu alchene (Doering, 1954):



Randamentul este de cca. 60%, iar cu bromoform atinge 75%.

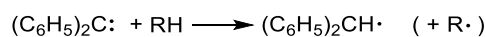
Nu întotdeauna formarea unui inel ciclopropanic este o dovadă pentru apariția intermediară a unei carbene. Astfel sinteza mult utilizată pentru obținerea de derivați ciclopropanici din alchene, iodură de metilen și zinc (H.E. Simmons și R.D. Smith, 1958) decurge probabil printr-o stare de tranziție complexă:



Prin acest mecanism se explică stereospecificitatea reacției.

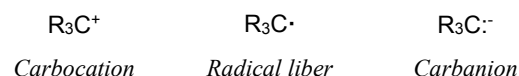
Structură. La atomul de carbon ai carbenelor există doi orbitali ce nu participă la legături covalente și doi electroni. Aceștia pot ocupa ambii unul din orbitali, în care caz au spin opus (stare singlet), sau pot ocupa fiecare câte un orbital, adoptând spin paralel (stare triplet). Starea triplet este mai stabilă decât starea singlet, dar există probabil și aici, ca și în fenomenele spectrale, o restricție pentru trecerea singlet \rightarrow triplet (v. p. 364). S-a emis ipoteza că numai în stare singlet carbena se adăunează stereospecific la dubla legătură a alchenelor, în timp ce carbenele în stare triplet se adăunează nestereospecific (P. Skell, 1956). Adăunția stereospecifică a carbeni singlet se explică prin caracterul ei electrofil (orbital vacant), ceea ce permite o stare de tranziție de trei centre.

S-a dovedit spectroscopic că metilena formată prin fotoliza diazometanului este singlet (G. Herzberg, 1959). Metilena produsă prin descompunerea catalitică a diazometanului cu pulbere de cupru este probabil triplet, căci se adăunează nestereospecific și totodată dă numai reacții de adăunție la duble legături și nu dă reacții de intercalare la legături CH (G. S. Hammond, 1962). Difenilcarbena (fotochimic din difenildiazometan) se comportă ca un diradical, căci extrage hidrogen din dizolvant și dă un monoradical (care apoi se stabilizează prin dimerizare):



X. CATIONI ȘI ANIONI ORGANICI

Cercetarea mecanismelor reacțiilor organice duce la concluzia că, în afară de radicalii liberi, există și alte tipuri de intermediari nestabili, cu valență anormală, și anume *ioni pozitivi*¹ numiți *carbocationi* și *ioni negativi* sau *carbanioni*. Carbocationii posedă un orbital vacant, la un atom de carbon; carbanionii posedă un orbital ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți (R = o grupă alchil, aril sau H):



Ca și în clasa radicalilor liberi, se cunosc carbocationi și carbanioni cu viață lungă, stabilizați prin conjugare, și alții cu viață scurtă, prea reactivi pentru a apărea în concentrație mare în amestecurile de reacție. Ne vom ocupa, în cele ce urmează, întâi de carbocationi.

Carbocationii cu viață lungă, cum este cationul trifenilmetil, erau cunoscuți încă din perioada clasică a chimiei organice. Apariția carbocationilor cu viață scurtă, ca intermediari în reacții chimice, a fost propusă mai târziu pentru a explica anumite particularități chimice, cinetice și stereochemice ale acestor reacții. În prezent, existența acestor cationi organici în soluție este în afară de orice discuție; există în acest sens nenumărate dovezi atât de natură chimică, cât și fizică (observarea directă a unor specii cationice prin spectroscopie în ultraviolet sau rezonanță magnetică nucleară).

Reacții de formare ale carbocationilor. 1. *Formarea de carbocationi prin disociere electrolitică.* Unii compuși organici, deși neionizați în stare pură, disociază în dizolvanți potriviți:



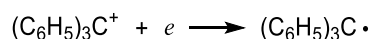
Se comportă în modul acesta unii compuși halogenați (X = Cl, Br sau I) și unii esteri de acizi tari, sulfați (X = OSO₃H) sau aril-sulfonați (X = O₃SAr). Carbocationii iau naștere printr-o disociere electrolitică în adevăratul sens al cuvântului, adică prin ruperea heterolitică a unei covalențe. Compușii RX de acest tip diferă de electroliții obișnuiți (ca NaCl, CH₂CO₂Na) care sunt ionizați și în stare solidă. De aceea s-a dat celor dintâi numele de *pseudoelectroliți*.

¹ După o propunere veche (A. Baeyer, 1902), ionii pozitivi ai carbonului erau numiți și *ioni de carboniu*. Această denumire este însă nepotrivită, deoarece terminația oniu sugerează o stare de valență superioară (de ex. ioni de amoniu, oxoniu etc.). S-a propus recent (G. A. Olah, 1972) ca ionii clasici ai carbonului (în care atomul de carbon este tricoordinat) să se numească *ioni de carbeniu*, iar denumirea ioni de carboniu să se păstreze numai pentru ionii pozitivi neclasici (carbonul tetra- sau pentacoordinat, v. p. 478). Termenul de carbocationi poate fi folosit pentru orice tip de ioni pozitivi ai carbonului.

a. Reacția de disociere formulată mai sus este reacția elementară esențială, determinantă de viteză, a substituției nucleofile unimoleculare (SN1) la carbonul saturat (p. 186). Nu toți compușii halogenați disociază în modul acesta. Disocierea depinde în primul rând de natura radicalului R (v. p. 429); ea mai depinde de natura dizolvanțului și a catalizatorilor electrofili prezenți.

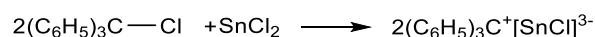
b. Disocierea este deosebit de ușor de observat la trifenilclormetan, fiindcă acest compus dă naștere unor cationi în concentrație mare. Trifenil-clormetanul, $(C_6H_5)_3CCl$ este o substanță cristalizată, incoloră, insolubilă în apă, ușor solubilă în dizolvanții organici. Soluțiile în dizolvanți nepolari (benzen, cloroform, acetat de etil) sunt incolor și neconducătoare. Soluția în bioxid de sulf lichid este intens *galbenă* și conduce curentul electric. Culoarea este aceea a carbocationului trifenilmetil.

Prin electroliza acestei soluții se depune, la catod, radicalul liber trifenilmetil (P. Walden, 1902):



Gradul de disociere determinat conductometric (100 α) este: 3,2% (în soluție 0,1 m), 7,4% (0,01 m) și 21 % (0,001 m). O mare parte din ionii trifenilmetil și clor rămân alipiți în soluție de SO_2 , ca *perechi de ioni* (acestea nu conduc curentul electric, dar sunt decelabile colorimetric) (Y. Pocker, 1959). Trebuie să se distingă deci între *ionizare* și *disociere*. Astfel, perchloratul de trifenilmetil este complet ionizat în SO_2 lichid, dar numai parțial disociat. Sunt de asemenea colorate și conducătoare soluțiile de trifenilclormetan în cresol, nitrometan și acetonă. Nitrometanul, având o constantă dielectrică mare ($\epsilon = 37$), separă mai bine ionii decât bioxidul de sulf ($\epsilon = 12$). În soluție de nitrometan, ionizarea trifenilclormetanului este mai puțin avansată decât, în SO_2 lichid, dar această soluție nu conține perechi de ioni, toți ionii sunt în stare liberă.

c. Tratat în dizolvanți neionizanți, cu unele halogenuri metalice neionizate și incolor, ca $SnCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_2$, $TiCl_4$, și $HgCl_2$ dar dotate cu o mare tendință de a lega coordinativ ioni de clor, trifenilclormetanul ionizează prin formarea de complecși. Formarea unui complex ionizat, se recunoaște prin apariția culorii și a conductibilității electrice (F. Kehrman; J. F. Norris; M. Gomberg, 1901):



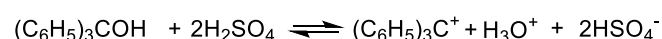
d. Alți compuși halogenați disociază în mod similar, dar cationii apar în concentrație mult mai mică (echilibrul de disociere fiind deplasat spre stânga) și sunt mai puțin stabili. Pentru a recunoaște ionizarea, trebuie să se recurgă, în acest caz, la alte metode. Astfel, *clorura de fenil-etil*, optic activă (levogiră) în dizolvanți nepolari, își pierde încet activitatea optică la dizolvare în lichide cu putere mare de solvatare, cum sunt bioxidul de sulf sau acidul formic anhidru. În acești dizolvanți are loc disociere reversibilă:



Carbocationul rezultat, având configurație plană, este optic inactiv. La recombinarea cu ionul de clor, el dă naștere, cu egală probabilitate, clorurii de feniletil dextrogire și levogire, adică forme racemice.

Viteza cu care se produce racemizarea poate fi măsurată în cazul acesta, cu polarimetrul; ea este egală cu viteza de disociere a clorurii. În dizolvanții în care clorura de feniletil nu se racemizează spontan, racemizarea poate fi catalizată de o serie de halogenuri anorganice (în ordinea activității: $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, și $HgCl_2$, aceleași care formează complecși ionizați și cu clorura de trifenilmetil (M. Polanyi, 1933; H. Bohme, 1935).

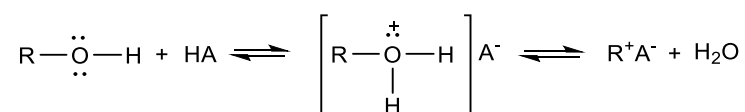
2. *Formarea de carbocationi prin acțiunea acizilor tari asupra alcoolilor.* a. Ca și în cazurile descrise mai sus această reacție se observă mai ușor în cazul formării unor carbocationi stabilizați prin conjugare, cum este cationul trifenilmetil. Astfel *trifenilmetanolul*, $(C_6H_5)_3COH$, o substanță incoloră și neutră, formând soluții incolore în dizolvanții nepolari, se dizolvă în acid sulfuric concentrat dând o soluție galbenă-portocalie (A. Baeyer, 1902). Spectrul de absorbție al acestei soluții este identic aceluia al soluției de trifenilclormetan în bioxid de sulf, culoarea ambelor soluții datorându-se aceluiași carbocation trifenilmetil. Formarea acestui ion, la dizolvarea trifenilmetanolului în acid sulfuric conc., a fost stabilită și pe cale crioscopică, depresiunea punctului de topire fiind de patru ori mai mare decât la dizolvarea unui neelectrolit (alcoolii simpli produc o depresiune triplă; v. și p. 211). Aceasta indică o ionizare totală conform ecuației:



Aceeași soluție sulfurică a carbocationului trifenilmetil se obține și prin dizolvarea trifenilclormetanului în acid sulfuric concentrat. După cum se vede, acest compus halogenat se comportă ca un electrolit adevărat (se degajă HCl ca în reacția dintre NaCl și H_2SO_4). Soluțiile conținând carbocationi trifenilmetil în acid sulfuric sau acid percloric sunt stabile; diluate cu apă, ele precipită însă imediat trifenilmetanol.

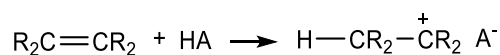
S-a putut prepara *percloratul de trifenilmetil*, sub formă de cristale galbene, $(C_6H_5)_3C^+ClO_4^-$, stabile în absența apei.

b. Reacția alcoolilor cu acizii tari decurge în doi timpi : alcoolul leagă întâi un proton cedat de acid și dă *acidul conjugat* respectiv (o sare de oxoniu). Astfel, dacă se introduce HBr uscat în alcool neopentilic (v. p. 468), acesta absoarbe exact un mol de acid. Acidul legat poate fi îndepărtat printr-un curent de gaz inert sau prin spălare cu apă, recuperându-se alcoolul neschimbat (F. Whitmore). La slabă încălzire, acidul conjugat al alcoolului se descompune formând carbocationi și apă:

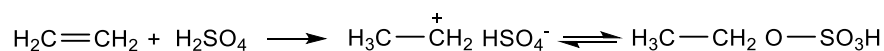


În cazul când carbocationul format, R^+ , nu este stabilizat prin conjugare, el suferă imediat transformări chimice. Una dintre acestea este chiar formarea unei covalențe între R^+ și A^- , ducând la RA (v. mai departe alte reacții de stabilizare).

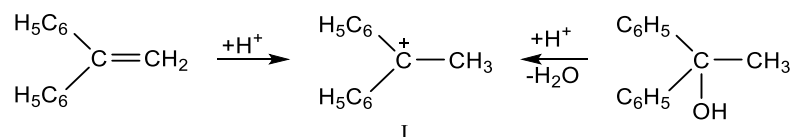
3. *Formarea de carbocationi prin adiție de protoni la dubla legătura alchenică.* a. Una din reacțiile normale ale alchenelor este adiția de protoni cedați de acizii tari (R = alchil sau H):



Carbocationii rezultați, în special dacă sunt primari sau secundari se stabilizează prin reacții chimice, de ex. formând o legătură covalentă cu anionul (p. 253):

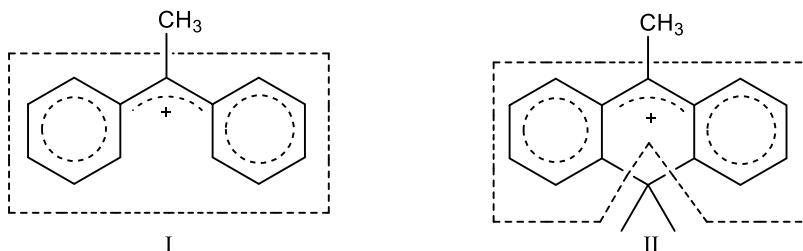


b. Cationii terțiari, în special fenilmetilii, sunt mai stabili. Prin dizolvare în acid sulfuric, 1,1-difeniletene formează un carbocation identic cu cel obținut, prin aceeași tratament, din alcoolul 1,1-difeniletolic, căci spectrele lor de absorbție în vizibil și ultraviolet sunt identice:



La diluare cu apă se regenerează difeniletene.

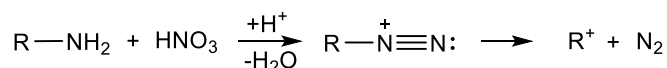
În concordanță cu aceasta, spectrul carbocationului I este identic cu spectrul cationului II, ce ia naștere din 9-metilantracen și acid sulfuric. În acești doi ioni, sistemul de electroni ce absoarbe lumina (încadrat cu linii întrerupte) este același (V. Gold, 1952; M. C. R. Symons, 1958):



c. Nu numai carbocationii stabilizați prin conjugare cu nuclee aromatice, ca cei menționați mai sus, ci și unii carbocationi terțiari alilici, aciclici și ciclici sunt suficient de stabili, în soluție de acid sulfuric pentru a li se determina spectrul de absorbție în ultraviolet (N C. Deno, 1964) Au fost obținute, în stare cristalizată, săruri de carbocationi secundari și terțiari ca $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+[\text{SbF}_6]^-$ (G. Olah, 1964).

d. Ionii rezultați din hidrocarburi aromatice și acizi tari, precum și ionii similari ce iau naștere ca intermediari în reacția Friedel-Crafts (p. 336), aparțin aceleiași clase de compuși.

4. *Formarea de carbocationi prin descompunerea cationilor de diazoniu.* În reacția dintre aminele primare și acidul azotos se formează intermediar săruri de diazoniu care, în cazul aminelor primare alifatică (p. 563), sunt extrem de nestabile; prin eliminare de azot, ele formează carbocationi:

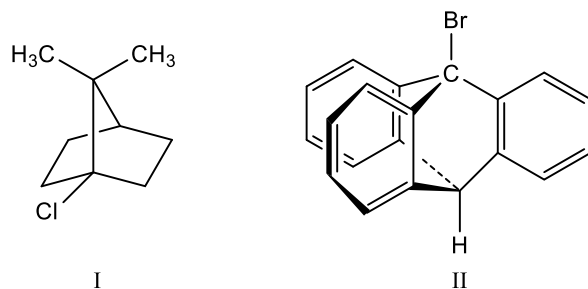


Aminele primare aromatice dau naștere unor ioni de diazoniu mai stabili, dar care în anumite condiții se descompun în mod similar (p. 600).

5. Alte clase de carbocationi, conținând oxigen, se obțin prin acțiunea acizilor proticitari și a catalizatorilor electrofili asupra aldehydelor, cetonelor, acizilor carboxilici, a esterilor și a clorurilor acide, după cum se va arăta la locul potrivit.

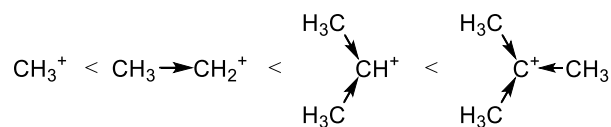
Structura carbocationilor. 1. În carbocationi, un atom de carbon posedă un orbital vacant; în consecință cele trei legături σ ale acestui atom de carbon sunt hibridizate sp^2 . Conform teoriei mecanic-cuantice, un asemenea ion are *configurație plană* (p. 69). Sunt indicații experimentale puternice în sprijinul acestei prevederi. Una dintre acestea, racemizarea clorurii de feniletil, în SO_2 lichid, a fost menționată mai sus.

Configurația plană pare să fie indispensabilă pentru existența carbocationilor. Astfel, clorura de 1-apocamfil (I) nu elimină halogenul la tratare cu azotat de argint (v. p. 193) (și nu reacționează nici cu hidroxidul de potasiu alcoolic). De asemenea, bromtripticenul (II) arată o completă lipsă de reactivitate, în condițiile în care alte halogenuri de alchili terțiari dau naștere la carbocationi. Spre deosebire de halogenurile de trifenilmetil, bromtripticenul nu se colorează la dizolvare în bioxid de sulf lichid, iar soluția obținută este neconducătoare. 1-Hidroxitripticenul (compusul II, cu HO în loc de Br) nu se colorează la dizolvare în H_2SO_4 , deci nu se formează un carbocation conjugat (P. D. Bartlett, 1950):



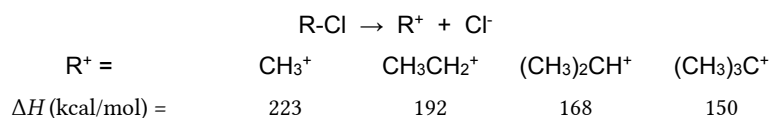
Comportarea aceasta anormală se datorește structurilor rigide ale acestor compuși, care nu permit coplanaritatea legăturilor la atomul “cap de punte” și împiedică astfel ionizarea. (Compușii aceștia prezintă de asemenea o foarte redusă reactivitate în condițiile mecanismului SN_2 . Aceasta se explică prin imposibilitatea reactantului nucleofil, Y^- , de a ataca atomul de carbon “cap de punte” pe la spate; v. p. 196.)

2. *Stabilitatea carbocationilor.* Cel mai nestabil dintre toți carbocationii este cationul metil, CH_3^+ . Înlocuirea atomilor de hidrogen din acest ion cu grupe metil (sau cu alți alchili) duce la carbocationi din ce în ce mai stabili. Grupele metil, respingătoare de electroni (p. 51), reduc sarcina pozitivă a atomului central împrăștiind-o la periferia ionului, un efect asemănător conjugării (v. și hiperconjugarea, p. 80), în consecință, stabilitatea carbocationilor crește în ordinea:



Această succesiune a stabilității carbocationilor rezultă clar din cinetica reacțiilor de substituție nucleofilă ale halogenurilor de alchil corespunzând acestor ioni (p. 429).

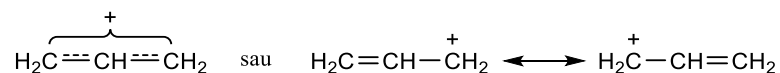
Cu ajutorul spectrometrului de masă se pot determina potențialele de ionizare ale radicalilor alchil și din acestea se pot calcula căldurile de reacție, ΔH , ale reacțiilor de ionizare ale halogenurilor de alchil, în fază gazoasă. Pentru următoarele halogenuri de alchil s-au găsit valorile (D. P. Stevenson):



Carbocationul terțiar, în fază gazoasă, este deci mai stabil cu 42 kcal, iar carbocationul secundar cu 24 kcal decât ionul primar. În soluție, aceste diferențe sunt evaluate la 33 și 22 kcal (A. G. Evans, 1946).

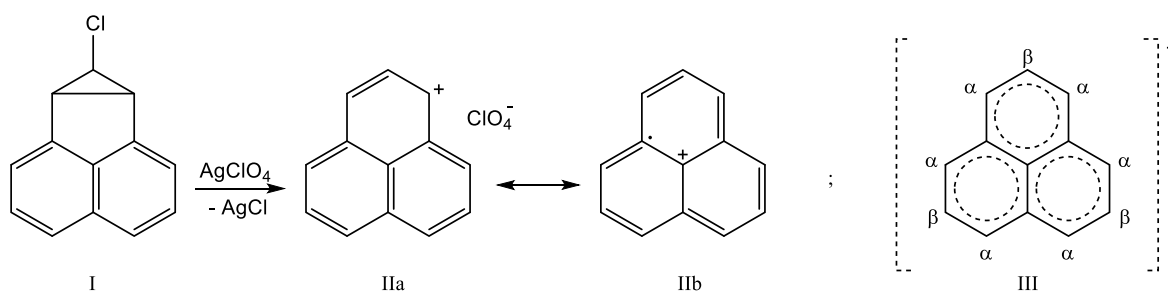
După cum se vede, printre cationii acestei serii, cationul *terț*-butil se formează cel mai ușor, fiind cel mai stabilizat prin difuzarea internă a sarcinii. Aceasta explică deosebirile de comportare chimică dintre ionii primari, secundari și terțieri.

O stabilizare și mai avansată se observă la carbocationii conjugați, cum este cationul alil, în care orbitalul p vacant se întrepătrunde cu orbitalul π al dublei legături vecine, formând un orbital molecular extins:



Stabilitatea deosebită a cationului trifenilmetil a fost semnalată mai sus, de asemenea și culoarea sa. Acestea se datoresc sistemului de electroni π conjugat extins, implicând toate cele trei nuclee benzenice și atomul central (la fel ca la radicalii liberi, p. 387).

O delocalizare și mai avansată a electronilor π se întâlnește în polienele ciclice cu conjugare aromatică, cum sunt ionii de ciclopropeniliu și de tropiliu, discutați înainte (p. 312, 319). Vom mai menționa *ionul de perinafteniliu*, obținut sub formă de perclorat stabil (galben în stare cristalizată, verde în soluție alcoolică sau nitrometană). Compusul acesta se formează la tratarea clorurii I, cu perclorat de argint, în nitrometan (R. Pettit, 1956):



Ionul de perinafteniliu poate fi formulat cu sarcina pozitivă la periferie (IIa; șase structuri limită echivalentă) sau în centru (IIb, o structură limită), o situație care poate fi redată mai simplu prin formula III. Sunt posibili doi derivați monosubstituiți, α și β .

Cu cât un carbocation este mai puternic stabilizat prin conjugare, cu atât reactivitatea sa chimică este mai redusă. Se știe, de ex., că trifenilclorometanul nu dă reacția Friedel-Crafts cu benzen, spre a forma tetrafenilmetan, cationul trifenilmetil reacționează însă cu fenolul.

Ionul de tropiliu, cu conjugare aromatică, este probabil carbocationul cel mai stabil cunoscut până în prezent.

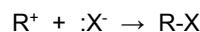
Rolul important al dizolventului în reacțiile în care apar ca intermediari carbocationi a fost discutat în alt loc (p. 191). Prin imobilizarea unor molecule de dizolvent în jurul cationului, sarcina sa electrică este stabilizată prin difuzare pe o arie mai mare. O întrebare este dacă moleculei dizolventului sunt atrase numai electrostatic de sarcina ionului (legături ion-dipoli) sau și prin forțe mecanic cuantice, analoage covalenței, dar la care participă ambii lobi ai orbitalului vacant. Ultimele joacă fără îndoială un rol important în solvoliză (Doering, 1953).

Prin măsurători cinetice s-a arătat că formarea carbocationilor în soluție decurge, în unele condiții, în două etape: ionizarea, ce duce la o *pereche de ioni*, R^+X^- în care ionii nu sunt solvatați și se pot reîmpreuna, și disocierea, în care ionii sunt despărțiți prin moleculele dizolventului (S. Winstein. 1956) (v. p. 479).

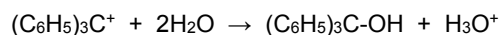
În sfârșit, cercetările stereochemice au dus la concluzia că, cel puțin în unele cazuri, carbocationii nu au structura uzuală "clasică", cu sarcina localizată formal la un atom de carbon, ci posedă structuri "cu punte", prin participarea unei grupe vecine (v. p. 476).

Reacțiile carbocationilor. Carbocationii tind să se transforme în molecule sărace în energie (să se stabilizeze), prin reacții în care orbitalul vacant se ocupă cu electroni. Sunt posibile două tipuri de asemenea reacții (fiecare cu numeroase variante): 1. formarea de covalențe cu reactanți nucleofili și 2. eliminarea unui proton sau unui fragment cu structură de carbocation și formarea unei alchene. O a treia posibilitate constă într-o transpoziție moleculară în care ia naștere un nou carbocation; acesta se stabilizează însă printr-una din primele două reacții menționate (v. "Transpoziții moleculare", p. 467).

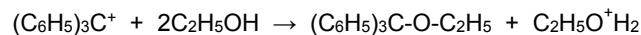
1. *Stabilizarea prin reactanți sau dizolvanți nucleofili.* a. Sunt cunoscute reacțiile carbocationilor cu molecule sau ioni posedând o pereche de electroni neparticipanți (substituții nucleofile unimoleculare, SN_1 ; v. p. 190 și 429):



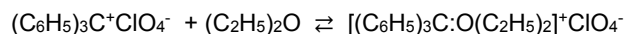
Afinitatea carbocationilor pentru reactanții nucleofili este foarte mare. Chiar carbocationii stabilizați prin conjugare, cum este cationul trifenilmetil, reacționează imediat la diluarea soluției acide, colorate, cu apă, precipitând trifenilmetanolul incolor și insolubil:



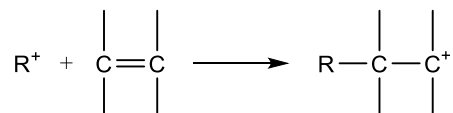
La diluarea soluției sulfurice a cationului trifenilmetil cu etanol se formează eterul etilic al trifenilmetanolului:



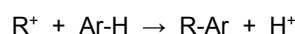
Soluțiile colorate de perclorat de trifenilmetil, în nitrometan sau în anhidridă acetică, se decolorează la adăugarea de eter etilic; acesta se completează probabil cu cationul:



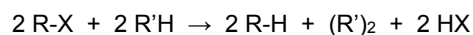
b. Carbocationii reactivi se aditionează la alchene, cu care formează carbocationi superiori (polimerizare cationică; p. 264 și 275):



c. Alchilarea aromatică, prin metoda Friedel-Crafts și metodele similare, se încadrează în aceeași clasă de reacții (p. 337):

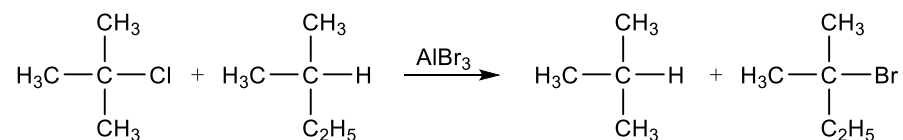


d. *Transferul de ioni de hidrură*. Afinitatea carbocationiilor pentru electroni este atât de mare, încât ei reacționează chiar cu hidrocarburile saturate, din care extrag un atom de hidrogen împreună cu cei doi electroni ai săi, adică un ion de hidrură, H^- . Astfel, prin tratarea unei halogenuri de alchil, RX , cu o halogenură de aluminiu, în prezența unei hidrocarburi saturate $\text{R}'\text{H}$ (*n*-hexan sau ciclohexan), se formează hidrocarbura corespunzătoare RH (Nenițescu, C. N. Ionescu, A. Drăgan, 1931):

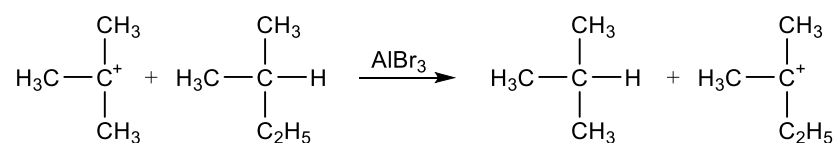


Halogenurile RX pot fi mult variate (halogenuri de alchil, cicloalchil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ etc.). Hidrocarbura donoare de hidrogen suferă transformări mai adânci, ducând la un dimer $(\text{R}')_2$. Acestea pot fi evitate, scurtând mult timpul de reacție.

Lăsând în contact un timp scurt (0,001 s) clorură de *terț*-butil cu o soluție de bromură de aluminiu în izopentan, se produce un schimb rapid între halogen și hidrogen (și totodată între clor și brom) (P. D. Bartlett, 1944):



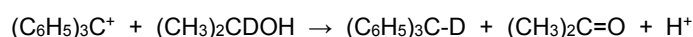
Sub acțiunea bromurii de aluminiu, clorura de *terț*-butil ionizează în $[\text{AlBr}_3\text{Cl}]^-$ și $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Acest carbocation extrage ionul de hidrură din izopentan, dând un carbocation al izopentanului, care se combină cu Br^- cedat de $[\text{AlBr}_3\text{Cl}]^-$:



(Bromura de terțiar-amil nu poate fi izolată decât dacă timpul de contact dintre reactanți este o fracțiune de secundă; la timpuri mai lungi, ea suferă transformări secundare.) Se va remarca analogia dintre această reacție și reacția de extragere de hidrogen a radicalilor liberi.

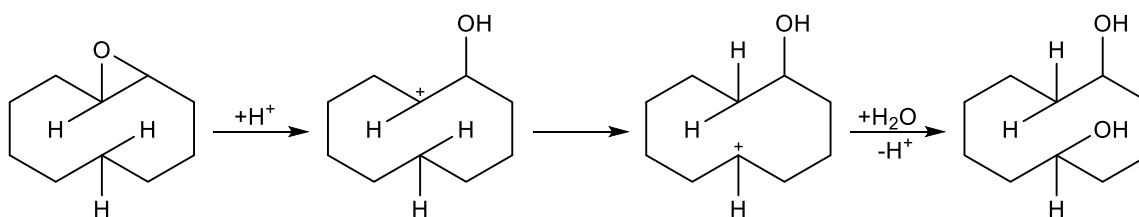
După cum este ușor de prevăzut, cel mai ușor cedat, sub formă de ion de hidrură, este hidrogenul legat de un carbon terțiar, apoi cel legat de un carbon secundar, în sfârșit cel legat de un carbon primar. Reacția de transfer de ioni de hidrură este destul de frecventă, după cum se poate vedea din următoarele exemple. Ea explică multe din transformările suferite de alcani și cicloalcani, sub influența acizilor tari și a catalizatorilor electrofili.

e. Carbocationii extrag ioni de hidrură nu numai din hidrocarburi, ci și din eteri, alcooli etc. Trifenilmetanolul este redus la trifenilmetan de către alcoolul izopropilic, în prezența acidului sulfuric concentrat. Se formează întâi carbocationul trifenilmetil (v. mai sus), care extrage un ion de hidrură din alcool. Dovada că ionul de hidrură provine de la legătura CH (și nu OH) a alcoolului și nici din acidul sulfuric, s-a adus marcând alcoolul cu deuteriu (P. D. Bartlett 1956):



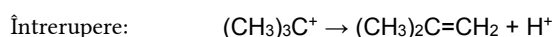
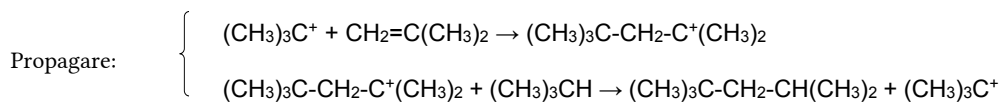
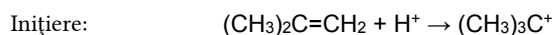
Ionul de trifenilmetil extrage un ion de hidrură din cicloheptatrienă, dând ionul de tropiliu (p. 319) (H. J. Dauben, 1957).

f. *Transfer transanular de ioni de hidrură* a fost observat, de ex., în unele reacții ale 1,2-diolilor, epoxizilor și alcoolilor cicloalcanilor cu cicluri medii (V. Prelog; A. Cope, 1954). Tratând, de ex., epoxizi ai cicloalcanilor cu acizi se obțin, pe lângă 1,2-dioli, care sunt produși normali de reacție, și dioli cu grupele HO în poziții mai depărtate:



La ciclodecan, produsul principal este un cis-1,5-diol. Această reacție, specifică cicloalcanilor cu inele medii, are loc și la inele mai mici, dar cu randamente scăzute (2,4% *cis*-1,4-diol din 1,2-epoxicicloheptan și numai 0,03% *trans*-1,4-diol din 1,2-epoxiciclohexan).

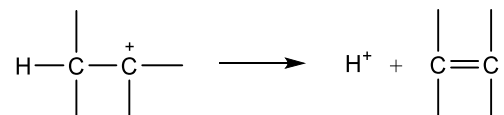
g. *Alchilarea alcanilor cu alchene* (de obicei a izobutanului cu izobutenă), aplicată în industria de petrol (v. formularea, p. 412), este o reacție înlănțuită ionică prin carbocationi:



După cum se vede, reacția inițială și prima reacție de propagare a lanțului sunt identice cu stadiile inițiale ale reacției de polimerizare (p. 264). În a doua reacție de propagare are loc transferul ionului de hidrură cedat de izobutan, cu regenerarea ionului de butil terțiar, propagator al lanțului.

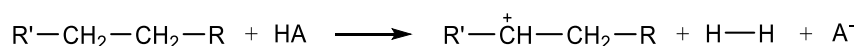
h. Reacțiile de izomerizare ale alcanilor și cicloalcanilor decurg de asemenea prin intermediul unor carbocationi și prin transfer intermolecular de ioni de hidrură (v. mecanismul p. 470).

2. *Stabilizarea carbocationilor prin eliminare.* a. Eliminarea unimoleculară (E1) a unui proton dintr-un carbocation este discutată în alt loc (p. 194 ; v. și p. 433):

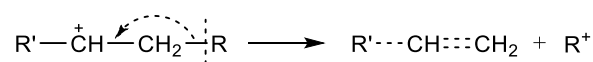


b. În mod similar se elimină un carbocation, în cursul tratării energice a alcanilor sau cicloalcanilor cu clorură de aluminiu parțial hidratată, care acționează ca un acid protic tare, $\text{H}[\text{AlCl}_3\text{OH}]$. Reacția aceasta stă la baza unui procedeu important al industriei de petrol, *cracarea catalitică*, cu mecanism complex. În acest procedeu au loc reacții cu caracter ionic, spre deosebire de cracarea termică, în care predomină reacții radicalice (p. 406).

Silicații complecși folosiți drept catalizatori în cracarea catalitică sunt acizi protici, cu anion macromolecular (p. 221). În reacția inițială, catalizatorul, HA, extrage un ion de hidrură din hidrocarbură, dând naștere unei molecule de hidrogen:



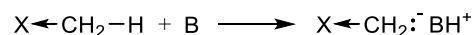
Carbocationul format suferă o rupere în poziția β față de carbonul cu sarcină pozitivă, dând o alchenă și un carbocation mai mic:



Ruperea se face mai ușor dacă R^+ este terțiar, mai greu dacă este secundar și mai greu încă dacă este primar. Radicalul inițial poate suferi însă izomerizări multiple până în momentul când R devine terțiar și se rupe mai ușor. De aceea, în cracarea catalitică se formează preferențial izoalcani.

Radicalul R^+ format extrage un ion de hidrură dintr-o nouă moleculă de hidrocarbură inițială, continuând astfel lanțul de reacții. În reacția de întrerupere, R^+ restituie un proton catalizatorului A^- , dând o alchenă. Un alt mod de stabilizare este prin ciclizare și aromatizare.

Despre carbanioni. După cum s-a arătat mai sus, compușii saturați trec, prin cedarea unui ion de hidrură, H^- , sau a altor anioni, X^- , în carbocationi; în mod similar ei se transformă prin pierderea unui proton, H^+ , sau a altor ioni pozitivi, în *carbanioni*. În multe privințe, condițiile de formare și comportarea carbanionilor contrastează cu ale carbocationilor. Așa de ex., în timp ce formarea carbocationilor este facilitată și stabilitatea lor este mărită de substituenți respingători de electroni, formarea carbanionilor prin cedarea unui proton unei baze, este ușurată, iar stabilitatea lor este mărită de substituenți X, atrăgători de electroni:

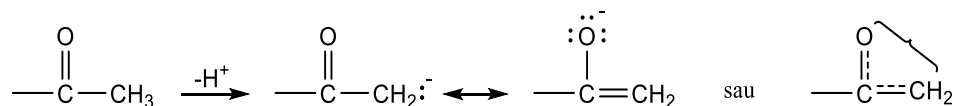


Din cauza aceasta, alcanii și cicloalcanii nu cedează protoni, în condiții normale, neexistând baze destul de puternice pentru a-i accepta, iar fenilmetanii nu formează carbanioni decât cu bazele cele mai tari (v. p. 211). Mult mai ușor decât hidrocarburi saturate și aromatice cedează protoni, formând carbanioni, unele hidrocarburi ce se află în condiții speciale de hibridizare (acetilenele, p. 289) sau de conjugare (ciclopentadiena, indenul și fluorenul, p. 316 și 370).

Carbanioni ai alcanilor simpli sunt conținuți în compușii organo-metalici, cum sunt compușii sodiului, magneziului etc. Totuși, deși acești compuși reacționează în general sub formă de carbanioni, ei nu pot fi considerați ca simple săruri $R\cdot M^+$, căci, în mulți dintre ei, legătura dintre carbon și metal este parțial covalentă (v. "Combinatii organo-metalice", p. 637).

Carbanionii fenilmetanilor sunt stabiliizați prin conjugare, în mod analog carbocationilor (v. trifenilmetil-sodiul, p. 646).

O influență stabilizatoare asupra carbanionilor, mai mare decât grupele fenil, au grupe conținând oxigen ca grupele CO din aldehyde, cetone (p. 682) și esteri (v. vol. II), grupa NO_2 din nitro-derivați. Carbanionii sunt stabiliizați în acest caz prin deplasări de electroni (conjugare), de ex. în cazul unei cetone:



Formarea și reacțiile carbanionilor de acest tip vor fi descrise mai amplu în vol. II.

XI. CAPITOLE SPECIALE DIN CHIMIA HIDROCARBURILOR

1. DESCOMPUNEREA TERMICĂ A HIDROCARBURILOR

Ca toate combinațiile organice, hidrocarburi sunt stabile numai la temperaturi relativ joase. Când sunt încălzite destul de sus, un timp destul de lung, ele se desfac în carbon și hidrogen. Se știe demult că această transformare nu se produce direct, ci printr-o serie de prefaceri intermediare, care dau naștere altor hidrocarburi, cu o stabilitate relativă mai mare la temperaturi înalte. Prin aceasta, descompunerea termică poate fi o sursă de noi hidrocarburi și ea stă la baza unor importante procedee tehnice. Deși reacțiile chimice sunt de același tip, se deosebesc de obicei, după temperatura la care are loc descompunerea unei hidrocarburi, *reacții de cracare* sau de rupere (sub 650°) și *reacții de piroliză* (peste această temperatură).

Reacțiile de descompunere termică nu sunt niciodată simple, așa că nu se obține o singură hidrocarbură nouă, ci se formează amestecuri mai mult sau mai puțin complexe. Analiza acestor amestecuri este uneori grea. De aceea, nu se cunosc cu exactitate produșii de descompunere termică decât la hidrocarburi simple. O altă complicație provine din faptul că hidrocarburi noi formate pot suferi, la rândul lor, alte transformări dând naștere unor noi hidrocarburi, care bineînțeles se găsesc amestecate cu produșii primari de descompunere. De aceea, în cercetarea reacțiilor de descompunere termică, trebuie să se facă deosebire între produșii primari, proveniți direct din hidrocarburi inițiale, și produșii secundari, rezultați din descompunerea produșilor primari.

Descompunerea termică se poate studia fie printr-o metodă statică, încălzind la o anumită temperatură hidrocarbura închisă într-un recipient și analizând apoi produșii rezultați, fie printr-o metodă dinamică, trecând hidrocarbura printr-un tub încălzit la temperatura voită, așa încât acțiunea căldurii să se exercite un timp determinat, de obicei scurt, care depinde de viteza de trecere prin tub. Produșii de reacție sunt astfel scoși de sub influența căldurii și formarea produșilor secundari este împiedicată sau întârziată mult.

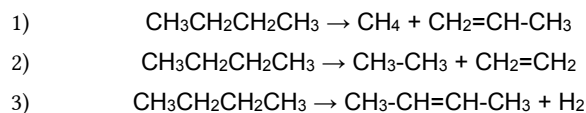
Factorii care influențează descompunerea termică sunt în primul rând temperatura și durata de încălzire. Între ei există o corelație. Cu cât timpul de încălzire este mai scurt, cu atât temperatura trebuie să fie mai înaltă, pentru a obține același grad de descompunere. Timpii lungi favorizează, pe de altă parte, reacțiile secundare. Un alt factor important este presiunea, care influențează însă mai puțin reacțiile de rupere (monomolulare) ale moleculelor, cât mai ales sintezele (bimolulare). Suprafața recipientului sau tubului poate de asemenea juca un rol însemnat: fierul și mai ales nichelul accelerează descompunerea cu carbonizare înaintată și formare de hidrogen și metan. Aceste metale dau naștere la reacții heterogene de suprafață, au deci un rol catalitic. Sticla, cuarțul și dintre metale, cromul sau oțelurile bogate în crom nu au asemenea acțiuni de suprafață. În vase sau tuburi făcute din aceste materiale au loc reacții omogene de piroliză, singurele care interesează în cele ce urmează.

Vom arăta, pe scurt, produșii care s-au obținut la descompunerea termică a principalelor clase de hidrocarburi.

Metanul are o comportare mult deosebită de a celorlalte hidrocarburi, datorită faptului că are un singur atom de carbon în moleculă. El se distinge printr-o mare stabilitate, care întrece pe a tuturor hidrocarburilor (afară de acetilenă). Când nu sunt de față catalizatori (în fază omogenă), metanul este stabil până la cca. 900° (în prezență de catalizatori se stabilește echilibrul descris la p. 223, $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). Trecut cu timpi de contact foarte scurte (0,3 s) prin tuburi de cuarț încălzite la 1000-1200° se formează, cu randamente mici, acetilenă, etenă, butadienă și hidrocarburi aromatice, benzen, toluen, xilen, naftalină, antracen etc, (F. Fischer). Hidrocarburi aromatice provin fie din acetilenă, fie din etenă, prin reacții secundare. La temperaturi și mai înalte (peste 1200°) singurul produs ce se obține este acetilena (v. p. 285).

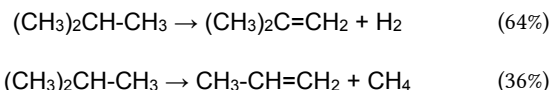
Alcanii cu doi sau mai mulți atomi de carbon în moleculă încep să se descompună la temperaturi mult mai joase decât metanul și anume la temperaturi cu atât mai joase, cu cât

molecula este mai mare (400-600°). Principalele reacții primare care se produc sunt: ruperea unei legături C-C, cu formarea unui alcan și a unei alchene mai mici (reacția de “cracare” propriu-zisă: F. Haber, 1896) și dehidrogenarea. Ca exemplu fie menționată descompunerea termică a *n*-butanului, la 600° și presiunea atmosferică, în care au loc simultan următoarele reacții:

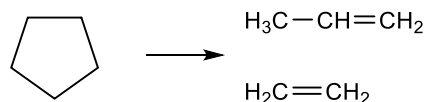


Din 100 moli de butan care se descompun, 48 urmează calea 1, 36 calea 2 și 16 calea 3. După cum se vede, în condițiile de mai sus, reacția care predomină este “demetanarea”. Din asemenea reacții provin marile cantități de metan care se găsesc în gazele de cracare industrială a hidrocarburilor. La alcanii mai mari, ruperea legăturilor C-C se face în orice loc al moleculei, la întâmplare, așa că se obține un amestec complex de alcani și alchene mai mici. Reacția de dehidrogenare joacă un rol important numai la descompunerea termică a alcanilor inferiori. Ea este reacția principală la etan, se produce într-o proporție de 35-39% la propan, la 16% la butan, și merge scăzând la alcanii superiori.

La izobutan, reacțiile de descompunere termică sunt:

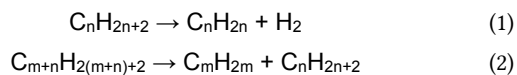


Cicloalcanii se rup, când sunt descompuși termic, în mod asemănător cu alcanii și dau alchene. Astfel, ciclopentanul trece în etenă și propenă:



Termodinamica reacțiilor de cracare. Dintre toate reacțiile organice, reacțiile de descompunere termică ale hidrocarburilor au fost cel mai exact studiate din punct de vedere termodinamic, ceea ce se explică prin marea lor importanță tehnică.

Cele două reacții de descompunere ale hidrocarburilor, dehidrogenarea și ruperea sau cracarea, se pot reprezenta prin formulele generale:



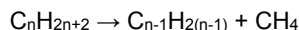
Aplicând acestor formule chimice ecuațiile de entalpii libere de formare din elemente ale alcanilor și alchenelor (din partea de jos a tabelului, p. 156) se ajunge, printr-un calcul elementar, la următoarele două ecuații de variație a entalpiei libere (la presiunea de 1 at):

$$\begin{array}{ll} \text{pentru reacția de dehidrogenare} & (1): \quad \Delta G^\circ = 30\,200 - 33,8\,T \\ \text{pentru reacția de cracare} & (2): \quad \Delta G^\circ = 18\,940 - 33,8\,T \end{array}$$

După cum se vede, reacțiile acestea sunt aproximativ independente de numărul de atomi de carbon din moleculă (pentru alcani cu molecule peste C₄). Ambele reacții au entalpii libere pozitive la temperaturi joase și sunt deci termodinamic “imposibile” la aceste temperaturi.

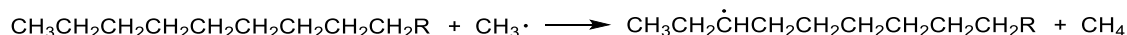
Din punct de vedere termodinamic, cracarea este favorizată față de dehidrogenare căci, pentru cracare, entalpia liberă $\Delta G^\circ = 0$ la 270°C și devine negativă peste această temperatură, în timp ce pentru dehidrogenare $\Delta G^\circ = 0$ abia la 622°C. Această prevedere a teoriei se verifică experimental pentru alcanii superiori, care se crachează practic fără dehidrogenare; după cum s-a văzut însă mai sus, la alcanii inferiori, până la C₄, dehidrogenarea (în reacție omogenă, necatalizată, în fază gazoasă) joacă un rol important.

Metanul fiind mult mai stabil decât celelalte hidrocarburi, se prevede, din considerații termodinamice, că vor fi favorizate reacțiile de demetanare și, într-o măsură mai mică, deetanarea:

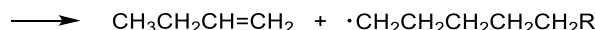


Așa se explică marile cantități de metan ce apar în gazele de cracare termică. Interpretarea cinetic-mecanică a formării metanului se vede însă mai departe.

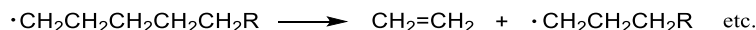
Mecanismul reacției de cracare. Reacțiile de cracare în fază omogenă gazoasă ale hidrocarburilor saturate decurg prin radicali liberi (p. 374). Un radical liber mic, de ex. CH₃• (provenit dintr-un ciclu anterior sau din ruperea primară a unei hidrocarburi la legătura C-C) extrage un atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi superioare (preferențial de la un carbon secundar, mai ușor încă de la unul terțiar) (Kossiakov și Rice):



Radicalul ce s-a format se rupe în poziția β față de carbonul radicalic, astfel încât se formează o alchenă și un nou radical:



În acest radical se continuă ruperile β până se ajunge la un radical metil sau etil, care inițiază un nou lanț de reacții:



În radicalii intermediari mai mari se produc și izomerizări, electronul impar trecând la un atom de carbon secundar. Noul radical se rupe acum în β, cu formare de propenă:

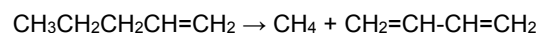
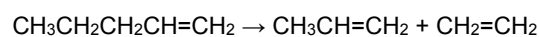


Pe baza acestei scheme se pot prevedea cantitativ produșii de reacție ce iau naștere la cracarea unui alcan unitar. Verificarea experimentală (de ex. în cazul hexadecanului, C₁₆H₃₄) a dus la rezultate ce confirmă exact teoria.

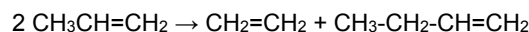
Formarea alchenelor și a hidrocarburilor aromatice. În practică, piroliza alcanilor nu se limitează la reacțiile primare de mai sus, ci alcanii și mai ales alchenele, rezultate din aceste reacții primare, suferă, la rândul lor, alte transformări.

În transformările pe care le suferă alchenele sub acțiunea căldurii se produc ruperi care, mai ales la alchenele superioare, sunt asemănătoare cu ale alcanilor. Ruperile au ca rezultat formarea de alchene mai mici și mai ales de *etenă*, care este produsul cel mai important cantitativ, atât la piroliză alchenelor, cât și la piroliză secundară a alcanilor.

Pentena se rupe în felul următor:



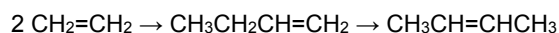
La unele alchene se observă însă și reacții al căror mecanism este încă neclar, de ex. în cazul propenei:



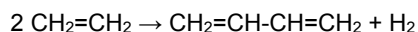
în care probabil are loc întâi o polimerizare, cu formare de hexenă, și o rupere a acesteia în etenă și butenă.

În condiții normale, etena nu poate fi obținută în concentrații mari, fiindcă se polimerizează pe măsură ce se formează. Dacă se lucrează însă la presiuni parțiale mici ale materiei prime (vid sau diluare cu un gaz inert sau vapori de apă), se pot obține randamente mari de etenă. Astfel, prin piroliza heptanului, la cca. 700°, în prezență de vapori de apă se obține o transformare de 75% în etenă. La fel prin piroliza unor fracțiuni superioare de petrol (motorină), în vid, se obține un gaz cu peste 50% etenă. Aceeași piroliză la presiune atmosferică conduce la un gaz cu cca. 25% etenă.

O altă transformare termică importantă a alchenelor în timpul pirolizei este *polimerizarea*. Ea începe la temperaturi mai joase decât ruperea, și anume pe la 400°, temperatura optimă fiind 500°. Etena dă, în aceste condiții, 1-butenă, care sub acțiunea căldurii se izomerizează în 2-butenă (v. și p. 178):



La 700° reacția ia un drum puțin diferit. În condiții în care polimerizarea ulterioară este împiedicată (vid) se obține aproape numai butadienă:

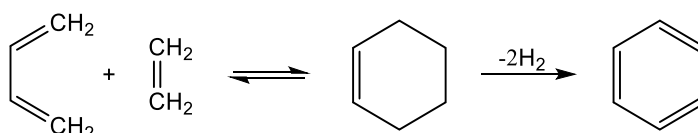


În această reacție se formează poate întâi butenă care se dehidrogenează, dar este posibil ca eliminarea hidrogenului să aibă loc chiar în momentul ciocnirii bimoleculare a celor două molecule de etenă. Formarea aceasta a butadienei este principala sursă de butadienă în toate gazele de piroliză, obținute la 700° și mai sus. Asemenea gaze conțin, în condiții normale, numai 1-5% butadienă, fiindcă cea mai mare parte din această hidrocarbură se transformă, pe măsură ce se formează, în hidrocarburi aromatice.

Reacțiile de piroliză, descrise mai sus, se petrec sub 700° și conduc, după cum s-a văzut, la alcani, alchene și în parte, la diene. La temperaturi mai înalte (750-1000°) apar, între produșii de piroliză, *hidrocarburi aromatice*, temperatura optimă de formare a acestora fiind cca. 850°.

Sub 700° descompunerea fiecărui alcan sau alchene urmează calea ei proprie și conduce la produși de reacție caracteristici. Peste această temperatură produșii de reacție sunt aceiași, indiferent de materia primă întrebuințată. Acești produși se compun din mult benzen și omologii săi metilați, toluen, xilen, etc., din ciclopentadienă, stiren, inden, precum și din naftalină, antracen, fenantren, fluoren și hidrocarburi aromatice condensate superioare. Se găsesc aici, după cum se vede, multe din componentele gudroanelor cărbunilor de pământ și este probabil că și acestea provin, în mare parte, din reacții de piroliză.

Faptul că natura produșilor de piroliză la temperaturi înalte nu variază cu materia primă se explică prin aceea că ei se formează din același produs intermediar. S-a crezut multă vreme că acest produs este acetilena care dă, prin polimerizare termică, benzen și alte hidrocarburi aromatice (p. 288). Mai târziu s-a văzut că sub 1000° nu se formează, prin piroliză, decât cantități minime de acetilenă, iar aceasta nu apare, precum s-a spus mai sus pentru cazul metanului, decât peste 1200°. S-a recunoscut acum că produși intermediari, în formarea hidrocarburilor aromatice, sunt etena și butadiena provenită din ea. Aceste două hidrocarburi se condensează în felul unei sinteze dien și dau în reacție reversibilă ciclohexenă, care apoi se dehidrogenează:



Omologii benzenului se formează prin reacții similare ale propenei și butenei. Naftalina ia naștere probabil din benzen și butadienă etc. O influență prelungită a căldurii are ca rezultat formarea hidrocarburilor aromatice condensate superioare, în cantități din ce în ce mai mari și cu un număr mai mare de nuclee aromatice în moleculă. Produsul final al acestui proces de condensare este cocsul de piroliză, adică un produs cu o structură asemănătoare cu a grafitului, dar neregulată și conținând încă mici cantități de hidrogen legat.

După cum se vede, piroliza hidrocarburilor este un proces în care are loc o succesiune complicată de reacții. Alcanii se transformă în alchene, prin ruperi și dehidrogenări, iar alchenele trec, prin ruperi, polimerizări și dehidrogenări, în hidrocarburi aromatice, la început simple apoi din ce în ce mai condensate până la carbonizare totală. Toate aceste hidrocarburi conțin, în ordinea în care au fost enumerate, din ce în ce mai puțin hidrogen în moleculă. Aceasta este și ordinea stabilității lor. Concluzia aceasta experimentală confirmă întru totul calculele termodinamice exacte făcute în acest domeniu.

2. PETROLUL

Printre materiile organice ce se găsesc în scoarța pământului, țițeiul (petrolul brut) se distinge prin starea sa lichidă. Țițeiul s-a format, după toate probabilitățile, dintr-un nămol abundent, provenit în cea mai mare parte din plante microscopice, mai puțin din animale, care s-a depus pe fundul unor mări interioare sau lagune. Apa din fundul acestor mări era complet lipsită de oxigen și conținea probabil hidrogen sulfurat, așa cum este cazul în epoca actuală în fundul Mării Negre. Din cauza aceasta, putrezirea oxigenată normală (care duce la CO₂, H₂O și NH₃) nu a mai fost posibilă, ci materialul organic a suferit întâi transformări biologice, sub acțiunea unor bacterii anaerobe, și apoi transformări chimice lente, catalizate poate de rocile

înconjurătoare. În majoritatea cazurilor, țițeiul nu se mai găsește în roca inițială în care s-a format, ci a migrat în zăcămintele secundare.

Petrolul brut este un amestec complex de hidrocarburi, conținând și cantități mici (cca. 1%) de derivați oxigenați (acizi naftenici, fenoli), sulfurați (mercaptani, derivați ai tiofenului) și azotați (derivați heterociclici). Hidrocarburile din petrol au toate greutatea moleculară posibilă de la 16 (metan) până la cca. 1800 și poate și mai mult. De aceea, când se distilă petrolul, temperatura de fierbere se urcă progresiv, pe măsură ce se vaporizează părțile ușoare. Hidrocarburile gazoase la temperatura obișnuită sunt în parte dizolvate la hidrocarburile lichide, în parte se degajă ca “gaze de petrol” sau “de sondă”.

Separarea hidrocarburilor pure din petrol este o operație cu atât mai grea, cu cât au greutate moleculară mai mare, fiindcă numărul izomerilor este, în acest caz, mai mare, iar proprietățile lor mai asemănătoare. Principala metodă de separare a hidrocarburilor din amestec este distilarea fracționată cu coloane de mare eficacitate, în al doilea rând din cristalizarea fracționată și extragerea cu dizolvanți selectivi. Cromatografia de gaze, recent introdusă, a simplificat mult analiza dificilă a fracțiunilor de petrol.

Niciun petrol nu a fost separat până astăzi în toate componentele sale. S-au izolat însă din petrol cca. 100 hidrocarburi pure (cu p.t. până la cca. 250°). Compoziția fracțiunilor mai înalte este deci mai puțin cunoscută.

În petrol se găsesc hidrocarburi din următoarele trei clase: alcani, cicloalcani (numiți și naftene) și hidrocarburi aromatice. Nu se găsesc alchene și acetilene (primele sunt însă componente importante ale petrolului “cracat”). Nu există aici un petrol care să nu conțină toate trei clasele de hidrocarburi, dar proporția în care apare fiecare din aceste clase poate diferi mult de la un petrol la altul și în diversele fracțiuni ale aceluiași petrol.

Din clasa alcanilor au fost identificați: majoritatea alcanilor normali până la C₅₀ (sunt conținuți probabil toți și chiar unii mai mari), toți butanii, pentanii și hexanii izomeri, o mare parte din izomerii heptanului, octanului și nonanului. Dintre octani au fost izolați de ex.: *n*-octanul, cei trei metil-heptani, trei dimetilhexani (și anume 2,4-, 2,5- și 3,4-dimetilhexani), 2,2,3-trimetilpentanul și 2,2,3,3-tetrametilbutanul. După cum se vede, nu domnește nicio regularitate în apariția izomerilor afară de următoarea: în fracțiunile joase ale celor mai multe petroluri *n*-alcanii se găsesc într-o proporție mai mare decât izomerii lor cu catenă ramificată.

Din clasa cicloalcanilor au fost izolați: ciclopentanul, ciclohexanul, derivații lor mono-, di- și trimetilați și derivații lor monoetilați. În fracțiunile care fierb mai sus de 200° se găsesc și cicloalcani biciclici, triciclici și poate și policiclici. Nu se știe dacă aceștia conțin inele izolate sau condensate; probabil sunt reprezentate ambele tipuri.

Din clasa hidrocarburilor aromatice au fost identificate: benzenul, toluenul, xilenii, trimetil- și tetrametilbenzenii, etilbenzenul, propilbenzenii. Catene laterale mai lungi de trei atomi nu se întâlnesc cu siguranță. De asemenea, se găsesc, în fracțiunile care fierb peste 200°, naftalina, derivații ei mono-, di- și trimetilați, tetralina, trans-decalina, indanul și fenantrenul.

Derivați ai antracenuului nu au fost găsiți. În cele mai multe petroluri, hidrocarburile aromatice inferioare sunt conținute în concentrație mică (v. p. 327); în fracțiunile superioare însă ele întrec mai întotdeauna proporția de 20% și pot ajunge până la 50% din fracțiunile respective.

În industrie se disting țițeiuri “parafinoase”, “semiparafinoase”, “asfaltoase” etc. păcură țițeiurilor parafinoase are densitate mică și conține parafină solidă, cristalizată, din care cauză are punctul de congelare ridicat (+25° și chiar mai mult). Frațiunile ușoare ale țițeiurilor parafinoase au un conținut mare de alcani normali și mic de izoalcani și de naftene; de aceea, benzina din țițeiurile parafinoase are număr octanic mic (v. mai departe). Dimpotrivă, țițeiurile asfaltoase au un conținut scăzut de parafină și mare de asfalt, din care cauză păcura are un punct de congelare scăzut și densitate mare. Benzina din țițeiurile asfaltoase este în general mai bogată în izoalcani și naftene și are număr octanic ridicat.

Tehnologia petrolului. 1. *Distilare.* Principala metodă de prelucrare a petrolului este distilarea; fracțiunile care se obțin sunt:

Benzina, cu p.f. de la 25° până la 150° sau 200°, după scopul la care servește. Se compune din hidrocarburi C₅-C₁₀.

Petrolul (petrol lampant), cu p.f. cca. 170-270° (C₁₀-C₁₅).

Motorina, cu p.f. cca. 220-360° (C₁₂-C₂₀).

Reziduul distilării sau păcura reprezintă cca. 40-50 % din petrolul inițial. Păcura servește ca materie primă pentru fabricarea uleiurilor de uns, a parafinei și a asfaltului, ca material pentru procedeele de cracare sau se arde ca atare.

Parafina se fabrică din păcuri parafinoase, prin distilare la presiunea normală, cristalizarea fracțiunilor obținute și purificare. Produsul obținut este compus din alcani normali C₂₀-C₂₈, amestecați în diverse proporții, după cum punctul de topire este mai ridicat sau mai scăzut, în petrol se găsește și o “ceară moale”, compusă din molecule conținând un ciclu naftenic. Punctele de topire ale acestor hidrocarburi sunt mai scăzute decât ale alcanilor normali cu același număr de atomi de carbon. Această ceară moale, amestecată cu ulei, formează vaselina. *Cerezina* sau ceara de pământ, obținută din mineralul ozocherită sau din depozitele ce se formează în tuburile prin care circulă petrol brut, se compune în cea mai mare parte din *n*-alcani superiori C₃₅-C₃₀. Aceste hidrocarburi au puncte de topire mai înalte, cristalizează greu și sunt puțin solubile.

Uleiurile de uns se obțin atât din petrolurile asfaltoase cât și din cele parafinoase, prin distilare în vid. Hidrocarburile care compun uleiurile de uns au, după viscozitatea uleiurilor respective, greutatea moleculară între 300 și 700 și conțin, prin urmare, hidrocarburi cu 20-50 atomi de carbon în moleculă. Structura lor nu se cunoaște în amănunt, se știe însă că moleculele conțin două sau mai multe inele și o catenă alifatică. Cu cât această catenă alifatică este mai lungă, cu atât variația viscozității uleiului cu temperatura este mai mică și, în consecință, uleiul este mai bun (are un “indice de viscozitate” mare). Inelele din moleculele uleiurilor de uns sunt de două feluri: cicloalcanice și aromatice. Cele dintâi sunt preferabile fiindcă sunt mai rezistente la oxidare și, în consecință, uleiurile respective au o mai mare stabilitate. Uleiurile care conțin multe inele aromatice au catene alifatică scurte, iar viscozitatea lor variază mult cu temperatura. Cu cât un ulei conține mai multe inele aromatice, densitatea sa este mai mare și calitatea mai puțin bună.

Uleiurile de uns, obținute din petroluri asfaltoase, sunt bogate în inele aromatice (densitate peste 0,92); cele din petroluri parafinoase conțin puține inele de acestea (densitate 0,89-0,90). Fabricația celor din urmă este însă mai grea, fiindcă este nevoie să se îndepărteze parafina prin răcire și filtrare sau centrifugare. Hidrocarburile aromatice pe care le mai conțin aceste uleiuri se înlătură prin tratare cu dizolvanți, cum sunt fenolul, furfurotul, metil-etil-cetona sau un amestec de benzen cu bioxid de sulf, care *dizolvă selectiv* hidrocarburile aromatice, lăsând nedizolvate pe cele naftenic-alifatică, mai prețioase.

Asfaltul, componenta de culoare închisă din petrol, provine din hidrocarburile aromatice superioare, prin condensare oxidativă și prin reacții nelămurite de polimerizare. Raportul carbon/hidrogen în asfalt este mare, ceea ce denotă un grad de condensare avansat. Greutatea moleculară variază între 2500 și 5300. Asfaltul se precipită din păcură

cu dizolvanți (de ex. propan, benzină ușoară sau acetonă), în care este insolubil. Se fabrică pe scară mare asfalt artificial, prin suflare de aer în păcură asfaltoasă, concentrată și încălzită.

2. *Procedee de cracare.* Mijloacele moderne de transport cerând cantități din ce în ce mai mari de benzină, se aplică pe scară mare procedee prin care se transformă fracțiunile mai grele de petrol (lampant, motorină) sau păcură parafinoasă, în benzină. Principalele procedee de cracare termică sunt cracarea în fază lichidă-vapori și cracarea în fază vapori. Primul se realizează la temperatură relativ joasă, 390-500°, și la presiune destul de mare, pentru a menține o parte din material în stare lichidă (12-50 at), obținându-se astfel un randament cât mai mare de benzină și cât mai mic de gaze. Procedul de cracare în fază vapori lucrează la 500-600° și la presiune atmosferică sau la presiune numai puțin mărită. Transformările chimice suferite de hidrocarburi în aceste procedee au fost descrise în capitoul precedent. Benzina de cracare se deosebește de benzina de distilare directă prin conținutul ei în alchene, iar benzina obținută prin procedul de cracare în fază vapori are și un conținut mărit în hidrocarburi aromatice și are, de aceea, un număr octanic mai mare. Cracarea în fază vapori se aplică mai ales atunci când interesează gazele de cracare, care se formează în cantități mai mari prin acest procedeu. Benzina de cracare se rafinează în mod special pentru îndepărtarea dienei mai reactive, a mercaptanilor și a fenolilor ce se formează în diverse reacții secundare.

Cracarea termică este pe cale de a fi părăsită în favoarea cracării catalitice.

În procedeele de *cracare catalitică* se tratează materialul inițial, în fază vapori, la temperatură relativ joasă (cca. 450°) și presiune scăzută (1-15 at), cu un catalizator constând dintr-un silicat de aluminiu natural sau artificial, precum și din silicați de magneziu sau de zirconiu (despre rolul catalizatorului și mecanismul de reacție, care este complet diferit de al cracării termice, v. p. 402). Catalizatorul se utilizează de obicei în formă de pulbere, ca "pat fluidizat". Catalizatorul se regenerează continuu, în cursul procesului, prin arderea cărbunelui cu care se acoperă.

În cracarea catalitică se formează mai puține gaze (metan, etan) și mai multe hidrocarburi mijlocii (C₃-C₁₀) decât în procedeele vechi. Benzina rezultată conține mai puține alchene, mai multe aromatice, provenite din ciclizarea și dehidrogenarea alcanilor, și mai mulți izoalcani, decât benzina de cracare obișnuită. Izoalcanii se formează din alchenele ce iau naștere primar în cracare, prin izomerizare și hidrogenare (cu hidrogenul provenit de la formarea aromaticelor, în prezența catalizatorului). Din cauza acestei compoziții speciale, benzina obținută are un număr octanic mare și este mai stabilă.

Pe scară din ce în ce mai mare se aplică așa-numitele *procedee de reformare*, care au drept scop transformarea benzinelor de distilare directă, cu număr octanic scăzut, în benzine de calitate superioară. Procedeele de reformare termică au cedat locul procedeele de *reformare catalitică*. Unul dintre acestea, *procedul Platforming*, folosește un catalizator de platină (v. și p. 328), uneori în pat fluidizat. Acest catalizator produce dehidrogenarea naftenelor la hidrocarburi aromatice, izomerizarea *n*-alcanilor la izoalcani și, într-o măsură mai mică, ciclizarea *n*-alcanilor urmată de dehidrogenare la hidrocarburi aromatice.

3. *Benzine cu număr octanic mare.* Puterea unui motor cu explozie este cu atât mai mare (toate condițiile fiind identice), cu cât amestecul de vapori de benzină și aer este comprimat la un volum mai mic, în momentul aprinderii. Practica a arătat însă că nu se poate depăși o anumită compresie fiindcă se produce o ardere anormală, care se manifestă printr-un zgomot metalic caracteristic "ciocănirea" sau "detonația" motorului și printr-o scădere simțitoare a puterii. (Termenul "detonație" este impropriu, deoarece fenomenul detonației în gaze este puțin deosebit de această formă de ardere în motoare.) În condiții normale, când se aprinde amestecul de gaz combustibil și aer cu o scânteie, arderea se propagă din punctul inițial, prin tot volumul gazului, sub forma unei zone înguste, frontul flăcării, care înaintază relativ încet (12-24 m /s). În timpul detonației, frontul flăcării înaintază la început normal, apoi viteza de propagare crește brusc la 300-800 m/s. Unda de compresie ce ia astfel naștere (și care determină zgomotul caracteristic) provoacă o creștere mare de presiune înaintea momentului potrivit pentru producerea lucrului mecanic. S-a putut dovedi că detonația motorului se datorește unor oxidări lente, care au loc în amestecul exploziv neatins încă de frontul flăcării. Prin aceasta amestecul se încălzește atât de tare, încât detonează subit, în toată masa, în loc să ardă progresiv.

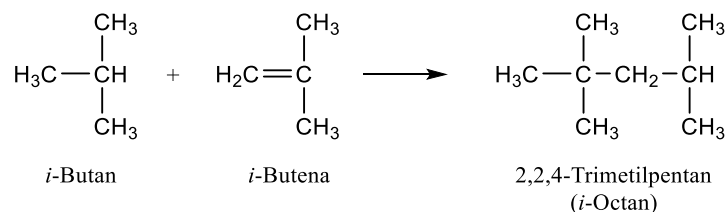
S-a observat că diversele clase de hidrocarburi se comportă diferit în ce privește tendința la detonație. În timp ce alcanii normali produc detonație intensă, izoalcanii suportă compresii mari fără a detona (la fel hidrocarburi aromatice și metanul). Arderea unei hidrocarburi este un proces complicat, decurgând prin radicali liberi. S-a constatat că numai *n*-alcanii au tendința spre oxidările lente care preced detonația.

S-a mai observat că tendința de a detona a unei benzine crește aproximativ proporțional cu conținutul ei în *n*-alcani. În tehnică se apreciază tendința spre detonație a unei benzine prin compararea ei, într-un motor experimental anume construit, cu un amestec de *n*-heptan (având “numărul octanic” 0) și de 2,2,4-trimetilpentan sau *izooctan* (cu “numărul octanic” 100). O benzină cu numărul octanic de ex. 60, se comportă, în acest motor, ca un amestec de 80 % izooctan cu 40% *n*-heptan.

Numărul octanic al benzinelor de distilare directă din țiței parafinos variază între 50-60, al celor de țiței asfaltos se poate urca până la 72-76, al benzinelor de cracare termică cca. 65, iar al celor de cracare catalitică, 85. Prin adăugare de tetraetil-plumb (v. p. 638) numărul octanic al acestor benzine se mai poate îmbunătăți cu 15-16 unități; efectul adăugării de tetraetil-plumb variază puțin cu natura benzinei. Pentru unele motoare moderne se cere o benzină cu numărul octanic 100. Asemenea benzine se obțin amestecând o benzină octanică naturală (72-76) sau benzină de cracare catalitică, cu izopentan izolat prin distilare din petrol, cu 2,2,4-trimetilpentan sau cu un alt izoalcan obținut pe cale sintetică și cu tetraetil-plumb.

Izooctanul sau 2,2,4-trimetilpentanul se obține din izobutenă, prin *polimerizare* cu acid sulfuric sau fosforic (p. 263) și hidrogenarea cu hidrogen și nichel a diizobutenei obținute.

Procedeul alchilării constă în condensarea directă a unei alchene cu un izoalcan, la temperatură joasă (temperatura obișnuită sau 0°) cu catalizatori ca H₂SO₄ 98%, HF anhidru sau AlCl₃, de ex.:



Reacția este însoțită de izomerizări (despre mecanismul ionic al acestei reacții, v. p. 470).

Izobutanul necesar procedeelor de alchilare se izolează direct din gazele de sondă, din gazele de cracare sau se obține din *n*-butan prin izomerizare cu clorură de aluminiu (v. p. 228). *Procedeul izomerizării* se aplică și la *n*-pentan, dar nu dă rezultate atât de bune la omologii mai înalți sau la benzine.

4. Petrolul se utilizează pe zi ce trece mai mult ca *materie primă pentru industria chimică*. Principala dificultate, pentru aproape toate aplicațiile, este izolarea hidrocarburilor pure din petrol, respectiv din amestecul de gaze de cracare. Metanul servește pentru a fabrica gaz de sinteză, pentru producerea amoniacului, a benzinei sintetice și a metanolului, precum și acetilenă prin piroliză. De asemenea din metan se obțin, prin clorurare, cei patru derivați clorurați ai săi și, prin oxidare, formaldehida. Butanul se transformă prin dehidrogenare în butene, iar acestea în butadienă, materia primă esențială a cauciucului sintetic. Pentanii trec prin clorurare în clorpentani, din care se obțin pentanoli. O materie primă interesantă este ciclohexanul, care se transformă prin oxidare în ciclohexanol și ciclohexanonă, ce servesc la fabricarea fibrelor sintetice de tip nylon.

Alchenele din gazele de cracare (etena, propena și butenele) sunt cele mai importante materii prime izolate din petrol. (Utilizările lor au fost menționate la p. 261).

În sfârșit, fracțiunile de petrol sunt o sursă importantă de hidrocarburi aromatice, care fie se izolează direct din ele, fie se obțin prin *aromatizarea* fracțiunilor bogate în ciclohexan (pentru benzen), metilciclohexan și *n*-heptan (pentru toluen) sau dimetilciclohexan și *n*-octan (pentru xileni).

XII. COMBINAȚII ORGANICE, ÎNDEOSEBI HIDROCARBURI

SUBSTITUITE CU IZOTOPI

Atomii posedând, în nucleu, același număr de protoni (deci și de sarcini pozitive), dar un număr diferit de neutroni (și deosebindu-se deci și prin masa lor) se numesc *izotopi*. Având același număr de sarcini nucleare pozitive (același număr atomic), izotopii posedă un înveliș de electroni identic. De aceea, toate proprietățile atomilor determinate de învelișul de electroni sunt identice la izotopii aceluiași element. Din cauza aceasta, înlocuind unul sau mai mulți atomi dintr-o moleculă prin izotopi, proprietățile fizice și chimice ale moleculei nu se schimbă decât foarte puțin. Molecula astfel “marcată” la anumiți atomi ai ei poate fi urmărită, în transformările ei chimice sau biochimice. Datorită faptului că numeroși izotopi sunt în prezent ușor accesibili, aplicarea “elementelor trasoare” a devenit una dintre metodele cele mai eficace pentru lămurirea multor probleme de structură, mecanisme de reacție și pentru efectuarea unor analize cantitative dificile.

Izotopii utilizați în chimia organică. Pentru marcarea compușilor organici se utilizează atât izotopi radioactivi, adică specii atomice nestabile obținute prin reacții nucleare, cât și izotopi stabili, neradianți, care se găsesc în abundență mică în amestecurile de izotopi naturali, din care se izolează prin diferite procedee de concentrare. În tabela 29 sunt trecuți izotopii utilizați în chimia organică și proprietățile lor radioactive.

Dintre izotopii hidrogenului, cel mai mult utilizat este *deuteriul*, D sau ^2H , care se izolează din apă sub formă de oxid de deuteriu, D_2O , sau apă grea. Izotopul cu masa 3 al hidrogenului, *tritiul*, T sau ^3H , mai greu de procurat, are însă avantajul de a putea fi analizat mai ușor.

Tabela 29

Izotopi utilizați ca elemente trasoare

Număr atomic	Simbol și masă	Radiație	Timp de înjumătățire	Abundență %
1	^2H	-	-	0,02
	^3H	β^-	12 ani	-
6	^{11}C	β^+	20 min	-
	^{13}C	-	-	1,1
	^{14}C	β^-	6400 ani	urme
7	^{15}N	-	-	0,38
8	^{18}O	-	-	0,20
15	^{32}P	β^-	14 zile	-
16	^{35}S	β^-	87 zile	-
17	^{36}Cl	β^-	$2 \cdot 10^6$ ani	-
	^{38}Cl	β^-	39 min	-
35	^{82}Br	β^-	34 ore	-
53	^{131}I	β^-	8 zile	-

Izotopul mai ușor al carbonului, ^{11}C , nu se pretează la marcarea de molecule, din cauza vieții sale prea scurte. De asemenea, izotopul ^{13}C este puțin utilizat, nefiind radioactiv. Cel mai indicat izotop al carbonului pentru lucrări de marcarea în chimia organică este ^{14}C , care are un timp de înjumătățire suficient de lung pentru ca scăderea radioactivității sale, în cursul unei experiențe, să fie neglijabilă. Pe de altă parte, radiația acestui izotop este atât de slabă, încât ea este reținută de pereții de sticlă ai vaselor de reacție, așa că nu este necesar să fie luate precauții împotriva radiațiilor, ca la lucrul cu alți izotopi.

Deoarece nu există izotopi radioactivi ai azotului și oxigenului, se lucrează cu izotopii rari, stabili, ^{15}N și ^{18}O .

Pentru determinarea cantitativă a izotopilor stabili dintr-un compus, metoda cea mai indicată este spectrometria de masă. Hidrogenul și azotul se dozează sub formă de H_2O sau N_2 , iar carbonul și oxigenul sub formă de CO_2 . Moleculele acestor gaze sunt transformate în ioni prin bombardare cu electroni (la cca. 10^{-4} mm col. Hg), iar ionii sunt apoi accelerați și deviați, printr-un câmp electric și un câmp magnetic, în modul cunoscut. Izotopii stabili se mai dozează prin determinarea densității, prin metode spectroscopice și, la izotopii cu moment magnetic nuclear, cum sunt ^1H , ^{13}C și ^{15}N , prin metoda rezonanței magnetice nucleare.

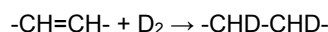
Mult mai ușoară și mai exactă este dozarea izotopilor radioactivi. Pentru aceasta se utilizează camera de ionizare, contorul Geiger-Muller sau contoare de scintilație. Acestea folosesc faptul că substanțele fluorescente, excitate de radiația elementelor radioactive, emit lumină ce este înregistrată fotoelectric, iar apoi este amplificată și măsurată prin dispozitive electronice etalonate cu preparate radioactive standardizate. Drept scintilatori servesc substanțe anorganice fosforescente, dar mai ales compuși fluorescenți organici ca terfenilul, antracenu, crisenul, *trans*-stilbenul, carbazolul etc.

Radioactivitatea unei substanțe se măsoară în unități curie (Ci) sau milicurie (mCi) pe gram sau mol. 1 Curie se definește ea $3,7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări radioactive pe secundă (adică tocmai numărul de dezintegrări ce se produc, pe secundă, într-un gram de rادیu)¹. Substanțele marcate cu ^{14}C (de ex. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$) se obțin, din reacțiile nucleare, cu activități specifice mari (de ordinul 1 Ci/mol), dar pentru lucrări curente ele se diluează, de obicei, la cca. 1 mCi/mol.

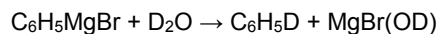
Sinteze de compuși marcați izotopic. Compușii organici marcați izotopic se sintetizează prin metodele cunoscute, alegându-se firește acele reacții în care pierderile de material izotopic prețios sunt minime. Astfel, acidul sulfuric greu, D_2SO_4 , se obține din $\text{SO}_3 + \text{D}_2\text{O}$, acidul clorhidric greu, din $\text{Cl}_2 + \text{D}_2$ etc. Prin descompunerea carburii de aluminiu cu oxid de deuteriu se obține tetradeutero-metanul sau *metan-d*₄, CD_4 (p. 224); prin descompunerea carburii de calciu cu oxid de deuteriu se formează *acetilena-d*₂, C_2D_2 . Prin adăugarea deuteriului la diferiți compuși cu dublă

¹ Unitatea folosită în sistemul internațional este 1 becquerel (1 Bq) egal cu o dezintegrare pe secundă.

legătură se prepară compuși dideuaterăți:

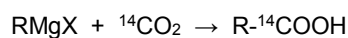


Descompunerea compușilor organo-magnezieni cu apă grea duce la compuși monodeuaterăți:

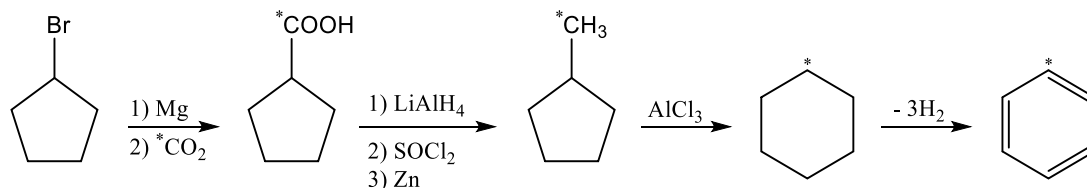


Monodeutero-benzenul se mai poate obține prin distilarea uscată a benzoatului de calciu, cu deuteroxid de calciu, Ca(OD)_2 (p. 304); pornind de la acizii di-, tri- și hexacarboxilici ai benzenului, se obțin, în mod similar, dideutero-, trideutero- și hexadeutero-benzenii.

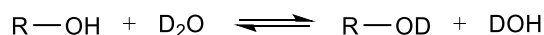
Acizii carboxilici marcați cu ^{14}C la grupa carboxil se obțin din compușii organo-magnezieni, prin cunoscuta reacție a acestora:



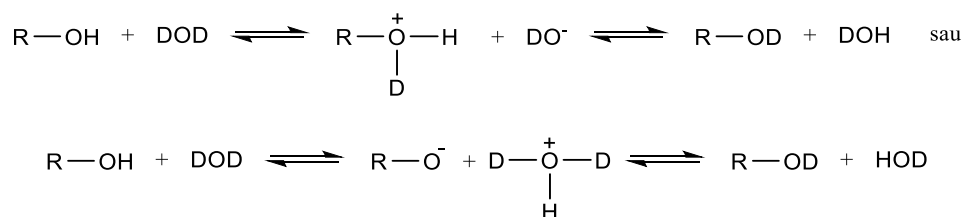
Prin reducerea acestora cu deuterură de litiu-aluminiu, LiAlD_4 , se obțin alcoolii corespunzători, $\text{R}^{14}\text{CD}_2\text{OH}$, care pot apoi fi transformați în alți compuși. Benzen marcat la unul din atomii de carbon a fost preparat prin următoarele reacții, pornind de la bromciclopentan:



Reacții de schimb izotopic. Compușii conținând atomi de hidrogen legați de atomi de O, N sau S schimbă extraordinar de repede acești atomi, îndată ce vin în contact cu apă grea:



Schimbul are loc prin reacții protolitice:



Atomii de hidrogen legați de carbon nu sunt înlocuiți, în general, prin deuteriu, la tratarea cu apă grea. Schimbul se produce numai atunci când atomii de hidrogen sunt activați (acidificați) de anumite grupe activante vecine (CO , COOH , NO_2 etc.). În aceste cazuri, schimbul are loc cu viteză măsurabilă și este catalizat de acizi sau de baze. Se obțin astfel informații utile despre reactivitatea anumitor poziții din molecule (v. de ex. p. 194 și în alte locuri). Benzenul agitat cu D_2SO_4 suficient de concentrat schimbă hidrogenul cu deuteriu prin cationi de tipul descris înainte (p. 336). Acizii mai slabi, ca de ex. HCl și HNO_3 , nu reușesc acest schimb.

În fenoli atomii de hidrogen din pozițiile *orto* și *para* față de grupa OH se schimbă în reacții catalizate de acizi și baze chiar slabe.

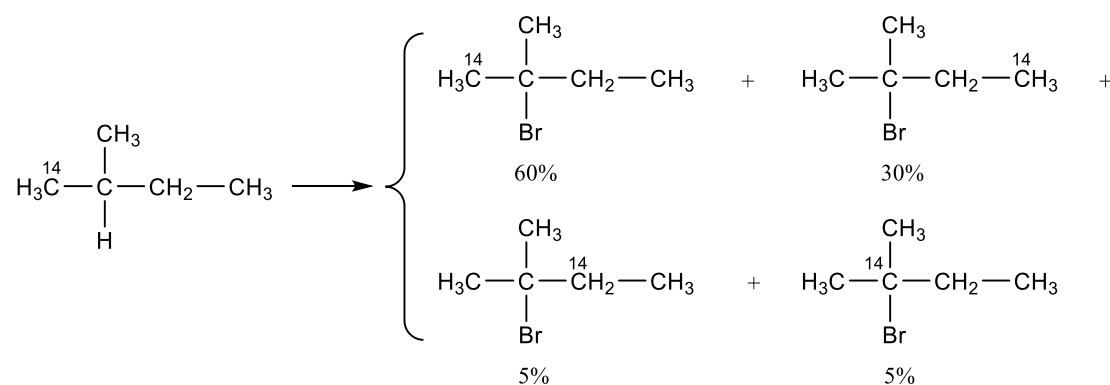
Proprietăți fizice și chimice ale compușilor marcați izotopic. Proprietățile fizice ale compușilor conținând izotopi rari nu diferă decât puțin de ale izomerilor corespunzători cu izotopi comuni. Cele mai mari diferențe se observă la înlocuirea hidrogenului obișnuit (numit și protiu) cu deuteriu, fiindcă diferența de masă este în cazul acesta mai mare decât la oricare alți izotopi (afară firește de ^1H și ^3H):

	gr. mol.	p.t.	p.f.	d_4^{25}
Benzen, C_6H_6	78,11	5,5°	80,1°	0,873
Monodeutero-benzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	79,25	6,5	-	0,887
Hexadeutero-benzen, C_6D_6	84,15	6,8	79,4	0,943

S-a arătat în alt loc (p. 26) că un atom D este destul de diferit de un atom H, pentru a determina activitate optică. Efectul este însă slab.

Pentru studierea mecanismelor de reacție, izotopii se folosesc în cele mai variate moduri, dictate de particularitățile fiecărei reacții. Una din metode constă în a folosi dizolvanți, catalizatori (de obicei acizi) sau promotori (în cazul reacțiilor de polimerizare) conținând izotopi și a determina dacă aceștia se încorporează în produsul de reacție. Se pot astfel trage concluzii privind mersul reacției (v. “Reacții de eliminare”, p. 194 și “Reacția Cannizzaro”, p. 701).

O altă metodă constă în a introduce un atom marcat în molecula cercetată și a supune produsul, după reacție, unor degradări sistematice, cu scopul de a stabili locul acestui atom. Ca exemplu vom cita aplicarea metodei atomilor marcați la reacția de schimb între ionii de halogen și de hidrură, catalizată de bromura de aluminiu și decurgând prin carbocationi (p. 400). Prin marcarea unui atom marginal al izopentanului se constată că, în afară de produsul normal neizomerizat (60%), se mai obțin și alții, rezultați din transpoziții Wagner-Meerwein ale carbocationului intermediar. Despre formarea acestora nu se putea obține niciun fel de informație prin metodele clasice (J. D. Roberts, 1952):



Efectul izotopic cinetic. Metoda atomilor marcați se bazează pe premisa că un izotop introdus într-o moleculă se comportă în reacție în același mod ca un atom normal. Această presupunere nu este exactă în orice împrejurare. Viteza unei reacții în care se rupe de ex. o legătură C-H nu este aceeași cu viteza ruperii unei legături C-D (v. discuția unui asemenea caz p. 335).

Forțele de legătură electronice, dezvoltate de atomii H și D, fiind aceleași, efectul izotopic observat nu se poate datori decât diferenței de masă dintre cei doi atomi, adică energiei lor vibratorii. La temperaturi mijlocii, legăturile chimice se aflu în starea lor vibratorie cea mai joasă, deci au aceeași energie vibratorie ca la zero absolut. S-a arătat în alt loc că energia punctului zero, $E_0 = h\nu/2$. Introducând în ec. 7 (p. 95) se obține:

$$E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

în care f este constanta de forță, iar m este masa redusă (v. p. 94) a atomilor H și C, respectiv D și C. Toți factorii din ecuația de mai sus au aceeași valoare, afară de $1/m$, care va avea valorile:

$$\text{pentru H : } \sqrt{\frac{1+12}{1 \cdot 12}} \approx 1,$$

$$\text{pentru D : } \sqrt{\frac{2+12}{2 \cdot 12}} \approx 0,7$$

Cum E_0 este direct proporțional $\sqrt{1/m}$, urmează că energia punctului zero este mai mare pentru legătura C-H, decât pentru legătura C-D și în consecință, așa cum reiese din fig. 61, energia de activare a ruperii legăturii C-H este mai mică decât aceea a legăturii C-D. Se calculează de aici că viteza de reacție a ruperii legăturii C-H va fi (de 5-8 ori) mai mare decât a unei legături C-D și încă și mai mare (de 20-30 ori) decât a unei legături C-T, din aceeași moleculă.

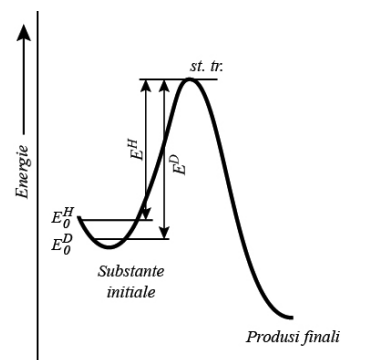


Fig. 61. Variația energiei în cursul ruperii legăturilor C-H și C-D.

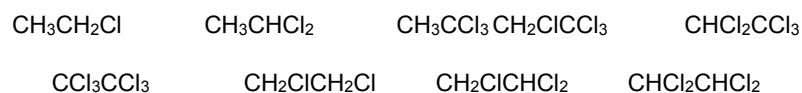
(E_0^H și E_0^D - energiile punctului zero;
 E^H și E^D - energiile de activare ale
legăturilor C-H și C-D.)

PARTEA II

COMBINAȚII CU FUNCȚIUNI MONOVALENTE

I. COMBINAȚII HALOGENATE

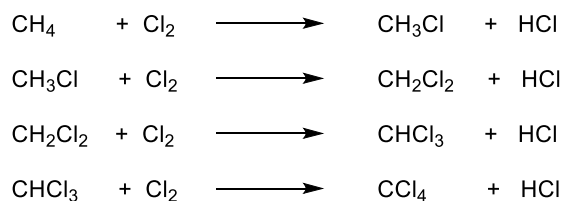
Combinațiile halogenate organice derivă formal de la hidrocarburi, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi de fluor, clor, brom sau iod. Numărul combinațiilor care pot lua naștere astfel este foarte mare. De la metan derivă câte patru compuși halogenați pentru fiecare halogen, de ex.: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 și CCl_4 ; de la etan sunt posibili și cunoscuți nouă derivați clorurați:



Teoria prevede existența a 29 derivați clorurați ai propanului, 666 ai *n*-hexanului și 1998 ai *n*-heptanului, și tot atâția derivați cu fiecare din ceilalți halogeni. Numai un mic număr dintre aceștia au fost preparați și au importanță practică.

Metode de preparare.1. Halogenarea directă. Metoda cea mai mult utilizată pentru a introduce atomi de halogen în compușii organici este reacția directă cu halogenii. În paragraful de față ne ocupăm de reacțiile de clorurare, bromurare și iodurare (despre fluorurare v. p. 435). Cu hidrocarburile saturate, halogenii dau reacții de substituție; cu cele nesaturate și aromatice dau, în condiții de reacție diferite, fie reacții de substituție, fie de adiție.

a. Halogenarea alcanilor și cicloalcanilor. Alcanii și cicloalcanii reacționează direct cu clorul și bromul, sub acțiunea luminii. Iodul nu reacționează în acest mod. Un amestec de clor și metan nu reacționează la temperatură camerei, dacă este ținut la întuneric; expus luminii soarelui sau altei surse de lumină, amestecul reacționează mai repede sau mai încet, după intensitatea luminii:



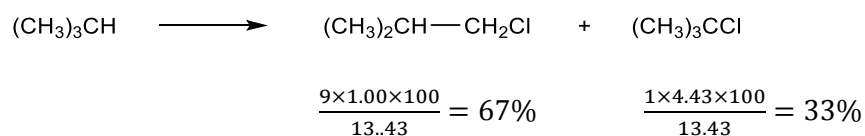
Oxigenul este un inhibitor al reacției, pe care o împiedică chiar în concentrații mici.

Clorurarea hidrocarburilor saturate se poate efectua și în absența luminii, însă numai la temperatură mai înaltă, 300–600°. Această halogenare termică este o cataliză heterogenă de perete (v. p. 179). În unele procedee industriale se întrebuințează catalizatori, cum este cărbunele activ, care acționează numai prin suprafața lor.

Omologii metanului se halogenează direct, prin același mecanism ca metanul. Interes practic prezintă numai clorurarea. Din propan se obține un amestec al celor doi derivați monoclorurați izomeri, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ și $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$; din butan se formează $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ și $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$; din pentan și izopentan se obțin toți derivații monoclorurați posibili, alături de derivați di- și policlorurați. Ciclohexanul se clorurează fotochimic, dând monoclorciclohexan.

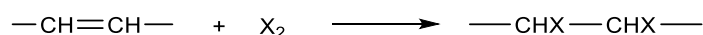
În aceste reacții de substituție ale hidrocarburilor saturate, hidrogenul terțiar este cel mai reactiv, iar hidrogenul primar cel mai puțin reactiv (v. energiile de legătură, p. 140).

Proporția în care se formează derivații monoclorurați izomeri ai unei hidrocarburi se poate prevedea pe baza unei reguli empirice, potrivit căreia vitezele de substituție ale atomilor de hidrogen, în fază vapori, la 300°, cresc în ordinea; primar < secundar < terțiar, în raportul 1,00 : 3,25 : 4,43. În cazul unei molecule care conține, ca izobutanul, nouă atomi de hidrogen primari și unul terțiar ($9 \times 100 + 1 \times 4,43 = 13,43$) randamentul celor doi derivați posibili va fi:

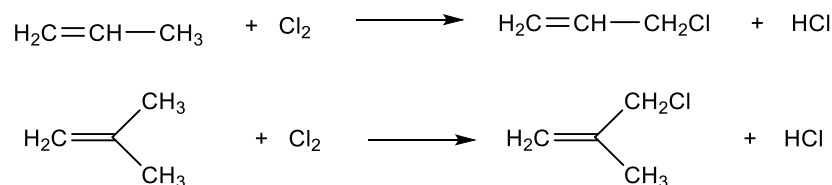


Valorile calculate corespund bine cu cele găsite experimental. La alte temperaturi raporturile primar: secundar: terțiar sunt altele.

b. Halogenarea alchenelor. La temperatura camerei, halogenii se adăunează la dubla legătură alchenică și dau combinații dihalogenate cu atomii de halogen legați de atomi de carbon vecini (v. p. 252):

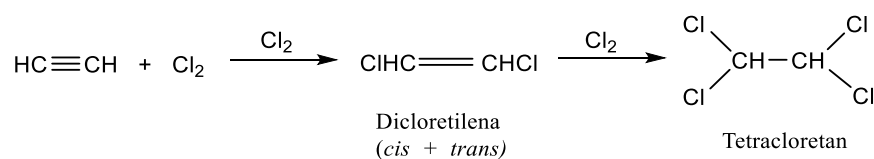


La temperaturi mai înalte de 300° (ajungând până la 600°), alchenele reacționează cu clorul prin substituție în *poziție alilică* (H. B. Hass, 1935). Din propenă se obține *clorură de alil*, din izobutenă, *clorură de metilalil* („clorură de metalil“):



Tot prin substituție în poziție alilică, dar la temperatură mai joasă, reacționează alchenele cu bromsuccinimida (p. 260).

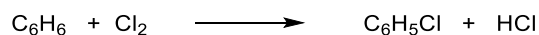
c. *Halogenarea acetilenei*. Acetilena adăunează doi sau patru atomi de clor:



Adiția clorului la acetilenă este o reacție greu de condus, fiindcă poate ușor da naștere la explozii violente, în care se formează carbon și acid clorhidric. Pentru evitarea acestor explozii, care se produc numai în fază gazoasă, cele două gaze se comprimă într-un dizolvant (tetraclorețan) care conține și catalizatorul (SbCl_3).

d. *Halogenarea dienelor* decurge prin adiție în pozițiile 1,4, după cum s-a arătat în alt loc (p. 213).

e. *Halogenarea hidrocarburilor aromatice*. Benzenul reacționează cu clorul sau bromul, în prezență de catalizatori (fer, iod, clorură sau bromură ferică etc.; v. și p. 220) și dă, prin substituție, *clorbenzen*, respectiv *brombenzen*:

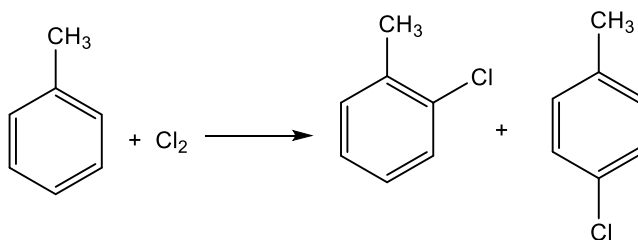


Cu cantități mai mari de halogen se obțin *o*- și *p*-diclor- sau dibrombenzenii, alături de derivații trihalogenați și tetrahalogenați. În condiții energice se formează prin substituție *hexaclorbenzen*, C_6Cl_6 . La fel reacționează bifenilul, naftalina și celelalte hidrocarburi aromatice. Metoda are întinse aplicații practice.

Sub acțiunea luminii, în absența catalizatorilor, benzenul adăunează clor și brom, dând *hexaclor*-, respectiv *hexabromciclohexan* (p. 306).

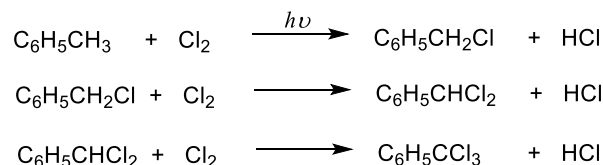
Iodul nu substituie direct hidrocarburi aromatice. Se poate însă obține iodbenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, cu randament bun, din benzen și iod în prezența unor agenți oxidanți puternici, cum sunt acidul azotic conc., apa oxigenată sau acidul sulfuric conc. (v. p. 422). Compușii iodurați aromatici se prepară de obicei din combinațiile diazoice aromatice (v. p. 601).

Omologii benzenului reacționează, ca și benzenul, fie prin substituție, fie prin adiție. Astfel, toluenul reacționează cu clorul la întuneric, în prezența catalizatorilor, dând un amestec de *o*- și *p*-clortolueni:



În absența catalizatorilor și la lumină, substituția are loc numai în catena laterală. După

cantitatea de clor introdusă se formează, din toluen, clorura de benzil, *clorura de benziliden* și *feniltriclormetanul*:



După cum se vede, este posibil să se obțină din aceeași hidrocarbură, prin alegerea unor condiții potrivite de reacție, derivați halogenați diferiți.

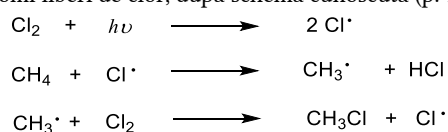
În industrie, clorura de benzil și clorura de benziliden se prepară de obicei prin clorurarea toluenului în prezența triclorurii de fosfor, la întuneric și la fierbere (110–160°). Agentul de clorurare este probabil PCl₅, care cedează ușor atomi de clor. Într-un procedeu mai nou se utilizează drept promotor de clorurare cantități mici de azoizobutironitril (p. 376), temperatura de reacție putând fi scăzută la 70–90°, cu viteză de reacție mult mărită.

Toate reacțiile de halogenare directă sunt puternic exoterme.

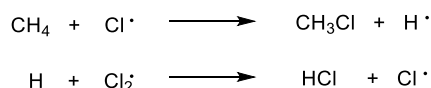
Mecanismul reacțiilor de halogenare directă. Halogenii pot reacționa cu hidrocarburile prin două mecanisme diferite: fie homolitic, prin radicali și atomi liberi, fie heterolitic, prin intermediari ionici. Fiecare din aceste mecanisme se întâlnește atât în substituții cât și în adiții.

Descoperirea acestui dublu mecanism al reacțiilor de halogenare este importantă din punct de vedere practic, fiindcă permite dirijarea reacției în sensul dorit.

1. *Mecanismul homolitic.* a. Toate reacțiile de halogenare decurgând numai la lumină, în absență de catalizatori, sunt reacții înlănțuite, inițiate de atomi liberi de clor, după schema cunoscută (p. 181):

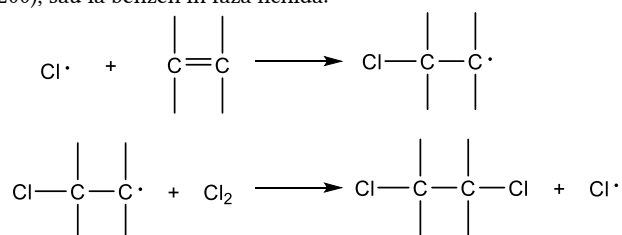


Un alt mecanism imaginabil:



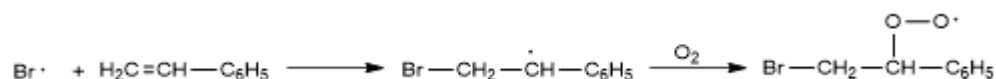
este improbabil, din cauza conținutului foarte mare în energie al atomilor liberi de hidrogen ce ar lua naștere.

În mod similar decurge adiția fotochimică a clorului la alchene, de ex. la etenă, în fază gazoasă, sau în dizolvanți nepolari, foarte puri (v. p. 200), sau la benzen în fază lichidă:



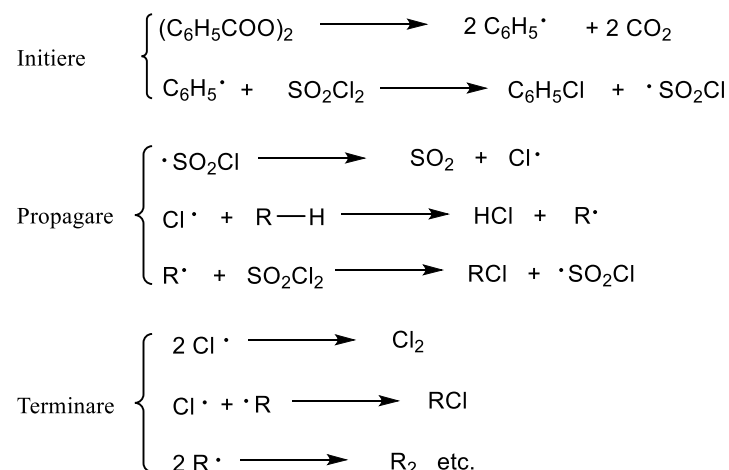
Toate aceste procese se termină prin reacțiile uzuale de întrerupere a lanțului, prin suprimarea stării radicalice (p. 182).

Reacțiile de clorurare prin atomi și radicali liberi pot fi conduse și la întuneric, în prezența inițiatorilor radicalici (de ex. peroxidul de benzoil și azoizobutironitrilul la adiția clorului la benzen și la clorurarea toluenului în catena laterală). Pe de altă parte, reacțiile de acest tip sunt inhibitate de oxigenul molecular care, datorită mării sale afinități pentru radicali, formează cu aceștia radicali peroxidici, R—OO• (v. p. 183 și 548). S-au adus dovezi convingătoare că inhibarea adiției bromului la stiren și alte alchene prin O₂ se datorește unei întreruperi a lanțului de reacții (F. Daniels, 1940):



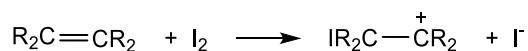
Este probabil că reacția de clorurare în poziție alilică a alchenelor, la temperaturi mai înalte de 300°, decurge de asemenea prin mecanism homolitic, deoarece temperatura ridicată și faza gazoasă favorizează acest mecanism. Bromurarea benzenului în fază gazoasă, la temperaturi mai înalte de 400°, duce, contrar regulilor substituției, la m-dibrombenzen (J. P. Wibaut, 1932) și are probabil tot mecanism homolitic.

b. O metodă practică de halogenare a compușilor saturați, cu *clorură de sulfură* și peroxid de benzoil drept promotor, la temperatură relativ joasă, decurge prin următorul mecanism homolitic (M. S. Kharasch, 1939):



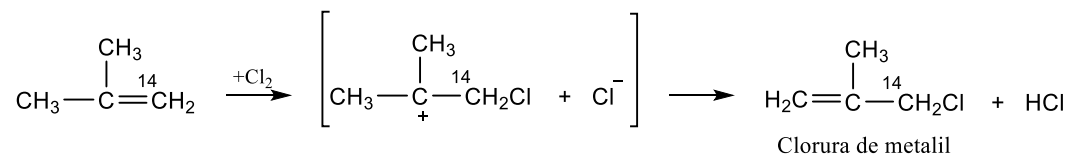
2. *Mecanismul heterolitic.* a. Mecanismul adității obișnuite ionice a halogenilor la dubla legătură a fost discutat în alt loc (p. 199 și 295), de asemenea mecanismul substituției aromatice (p. 334 și 356).

b. Tendința redusă a iodului de a se adăuna la dubla legătură alchenică se datorește caracterului slab electofil al iodului, precum și reversibilității acestei reacții. Este probabil că în primul stadiu al reacției, echilibrul este mult deplasat spre stângă:



Așa cum s-a arătat, în prezența unor agenți oxidanți, iodurarea benzenului și chiar a derivaților săi dezactivați decurge ușor și constituie o metodă preparativă convenabilă. Este probabil că în prezența agenților menționați este favorizată formarea speciei electrofile (de ex. I^+ sau I_3^+) careia i se datorește iodurarea nucleului aromatic. Iodul substituie însă direct compușii aromatici mai reactivi, ca aminele și fenolii.

c. Interesantă este o reacție de substituție directă a clorului în izobutenă și în alte alchene, în fază lichidă la temperatură joasă, descoperită de M. Șeșukov (1884), studiată mai târziu de V. E. Tișcenko (1939) și de alții. Reacția este rapidă, nu necesită promotori sau lumină și nu este inhibată de oxigen; reacția nu este deci homolitică. Pe de altă parte nu se formează întâi diclorizobutan, fiindcă acest compus nu elimină ușor HCl. Se admite o adădire a ionului de clor pozitiv, la fel ca în adădirea heterolitică a halogenilor la dubla legătură (p. 199), urmată de eliminarea unui proton de la o grupă metil:

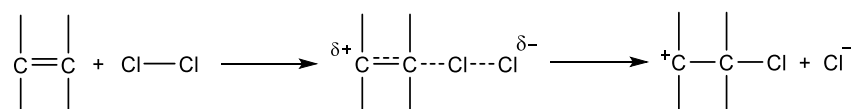


Dovada acestui mecanism a fost adusă pornindu-se de la o izobutenă cu carbon izotopic, așa cum s-a formulat mai sus. Clorura de metalil formată a fost apoi oxidată cu ozon, obținându-se cloracetona, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, radioactivă,

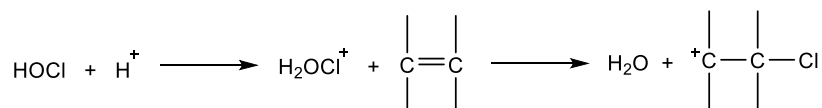
și formaldehidă, CH_2O , inactivă (W. Reeve, 1951).

d. *Formarea halohidrinelor din alchene și halogeni în soluție apoasă diluată* (v. p. 258) decurge printr-un mecanism heterolitic, înrudit cu mecanismul formării compușilor dihalogenați. Întradevăr, dacă se introduce un curent de clor și unul de etenă într-un exces mare de apă, se formează la început numai etilenclorhidrină, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Abia după ce concentrația acesteia trece de 8–10%, începe să se formeze și diclorețan, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, alături de eter β,β' -dicloretilic, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$.

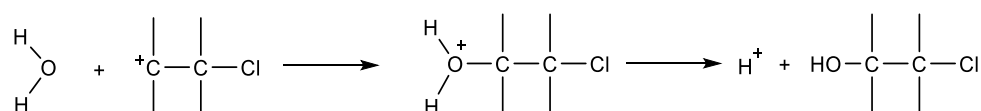
Se credea înainte că prin reacția clorului cu apa se formează întâi acid hipocloros și că acesta se adăunează (din cauze nelămurite) mult mai repede la alchenă decât clorul. S-a dovedit mai târziu că reacția decurge prin adiție solvolică. Se formează un intermediar ionic prin legarea ionului pozitiv de halogen (provenit direct din Cl_2 sau din reacția acidului hipocloros cu un acid din soluție) la alchenă:



sau:



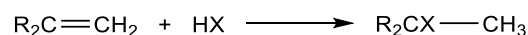
Acesta reacționează apoi cu apa, prezentă în mare exces:



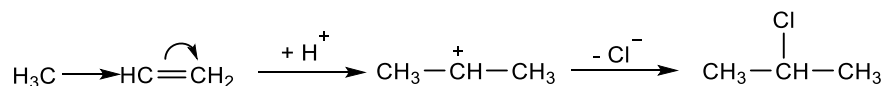
Dacă, în loc de apă, dizolvantul este un alcool, ROH , se formează eterul clorhidrinei, $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; dacă este acid acetic, CH_3COOH , se formează acetatul, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Eterul β,β' -dicloretilic, menționat mai sus, ia naștere în mod similar din cationul intermediar și clorhidrina formată în reacție.

Mecanismul acesta este confirmat prin determinări cinetice făcute la reacția de adiție a bromului la stilben, în soluție de metanol, în care se formează $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (P. D. Bartlett, 1935).

Alte metode de preparare. 2. Adiția hidracizilor la alchene, menționată înainte (p. 252), este una din metodele fundamentale pentru obținerea compușilor halogenați. După cum se știe, conform regulii lui Markovnikov, atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai substituit:



a. Această regulă empirică se explică, în teoria electronică, prin efectul inductiv, respingător de electroni (+I), al grupelor alchil (H. J. Lucas, 1924):

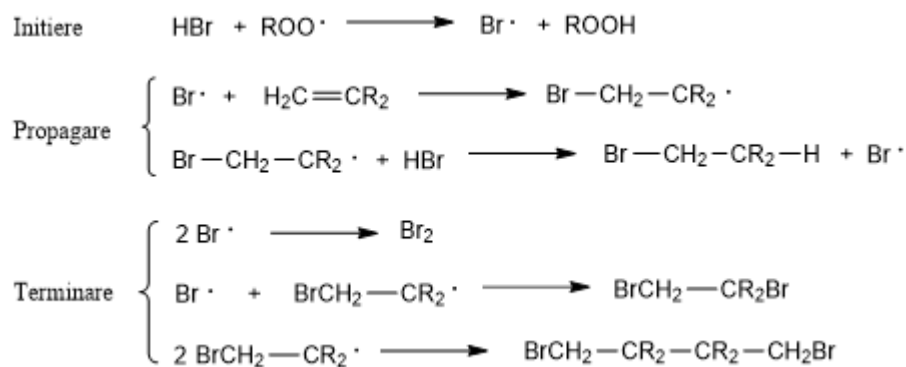


Protonul se adăunează în sensul prevăzut de regula lui Markovnikov, pentru că astfel se obțin carbocationi secundari, respectiv terțiari, mai stabili decât ionii primari care s-ar forma dacă adiția ar avea loc în sens invers (v. p. 397).

Trifluorpropena adăunează hidracizii mult mai greu și invers decât propena. Aceasta se explică prin efectul inductiv, puternic atrăgător de electroni, al atomilor de fluor:

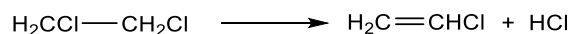


b. După cum s-a arătat în alt loc (p. 181), acidul bromhidric gazos uscat se adăunează, în „condiții peroxidice”, la alchenele cu structură nesimetrică, în sens invers celui prevăzut de regula lui Markovnicov. Sunt dovezi puternice că mecanismul acestei reacții este homolitic, prin reacție în lanțuită (M. S. Kharasch, 1933). Inițierea are loc prin atomi de brom liberi, care iau naștere prin oxidarea acidului bromhidric cu peroxizi sau cu oxigen sub acțiunea luminii. Oxigenul nu oxidează HBr la întuneric, dar el poate forma cu unele alchene radicali peroxidici (v. p. 258) care oxidează acidul bromhidric:



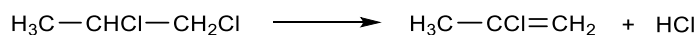
În reacțiile de propagare se regenerează atomi de brom liberi, care continuă lanțul de reacții. Atomul liber de brom, cu un electron neîmperechiat, funcționează într-un mod comparabil cu un reactant electrofil; el atacă (întocmai ca protonul) acel atom de carbon al dublei legături la care densitatea de electroni este maximă, dând astfel naștere unui radical liber, $\text{BrCH}_2-\text{CR}_2^\cdot$, cu electronul impar la atomul de carbon vecin. Se explică astfel orientarea „anormală” a adăției bromului în condiții peroxidice. Se explică de asemenea pentru ce efectul peroxidic este foarte slab în cazul acidului clorhidric și inoperant la acidul fluorhidric (care nu se oxidează) și de asemenea inoperant la acidul iodhidric (care se oxidează ușor, dând atomi liberi de iod, prea săraci în energie pentru a reacționa cu alchenele). Mecanismul acesta explică, în sfârșit, acțiunea inhibitorilor (de ex. hidrochinona) care micșorează sau opresc complet adăția acidului bromhidric, prin combinare cu atomii sau radicalii liberi intermediari ai reacției. Existența radicalilor liberi în cursul acestei reacții a fost dovedită prin metoda rezonanței electronice de spin.

3. *Compuși halogenați prin reacții de eliminare.* Compușii 1,2-dihalogenați, obținuți prin adăția halogenilor la alchene, elimină hidracizi la tratarea cu hidroxid de potasiu sau cu alte baze și dau compuși halogenați nesaturați. Din 1,2-diclorețan se obține *clorura de vinil*:

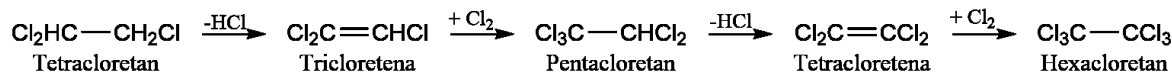


Această reacție se poate realiza și catalitic, prin trecerea vaporilor de 1,2-diclorețan, la 250°, peste clorură de bariu.

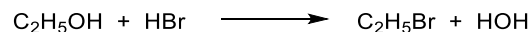
Din 1,2-dibrometan se obține, prin încălzire cu baze, *bromura de vinil*, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$. Din 1,2-dicloropropan se formează 2-clorpropena:



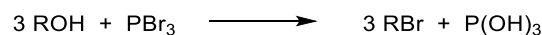
Tetraclorētanul, obținut prin adăția clorului la acetilenă (v. mai sus), trece, prin tratare cu hidroxizii de sodiu sau de calciu, în *triclorētenă*. Printr-o nouă adăție și eliminare se obține *tetraclorētenă*:



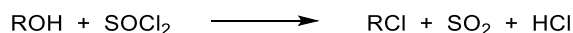
4. *Compuși halogenați din alcooli.* Alcoolii se pot transforma ușor în compuși halogenați, prin încălzire cu acid clorhidric (de obicei, în prezența clorurii de calciu sau de zinc), respectiv cu acid bromhidric sau iodhidric:



În unele cazuri este avantajos a întrebuința, în locul hidracizilor, halogenuri de fosfor:

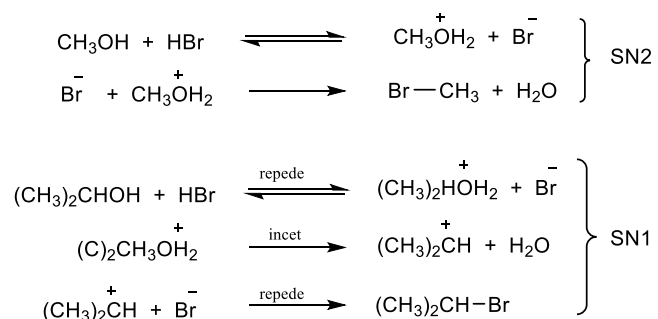


sau clorura de tionil (cu sau fără adaosul unei amine terțiare, cum este piridina):

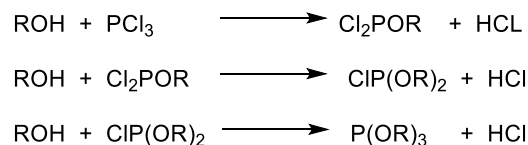


Prepararea compușilor halogenați din alcooli are aplicații întinse, deoarece alcoolii sunt substanțe ușor accesibile și cunoscute în număr mare. Fenolii nu reacționează în acest mod; grupa OH, în acești compuși, este strâns legată de carbon.

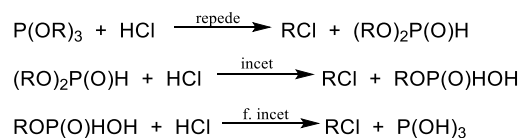
Mecanismul reacțiilor de formare ale halogenurilor de alchil, din alcooli și hidracizi, este determinat, după cum a arătat cercetarea cinetică, de natura alchilului. La alchilii primari, reacția decurge cu mecanism bimolecular, la alchilii secundari și terțiari cu mecanism unimolecular (v. p. 186 și 395):



Reacțiile dintre alcooli și halogenuri anorganice (PCl_3 , SOCl_2) decurg prin intermediari cu caracter de esteri. Cu triclurură de fosfor, la 0° , se formează esteri ai acidului fosforos, care se pot izola. Reacția decurge în trei etape:

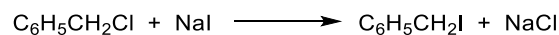


Când proporția reactanților este 1 : 1, se formează mai mult Cl_2POR , dar totdeauna iau naștere și ceilalți produși. La slaba încălzire se produc reacții de dealchilare:



Despre stereochemia reacțiilor de acest fel, v. vol. II.

5. Compușii iodurați se pot obține din compușii clorurați sau bromurați respectivi, prin încălzire cu o soluție de iodură de sodiu. Din clorura de benzil se formează astfel iodura de benzil:



Metoda nu se poate aplica la compușii halogenați aromatici, din cauza prea micii reactivități a halogenului în aceștia.

Proprietăți fizice. Compușii halogenați organici sunt substanțe incolor (cu excepția celor poliiodurați). Primii termeni din seria omoloagă a halogenoalkanilor sunt gazoși la temperatura obișnuită, ceilalți sunt lichizi (tabela 30). Termenii inferiori ai seriei au puncte de topire scăzute, cei superiori și derivații aromatici disubstituiți (în poziția para), la fel și cei polisubstituiți, sunt solizi.

Densitatea compușilor bromurați și iodurați este, în general, mai mare decât a apei, a celor monoclorurați ceva mai mică.

Tabela 30

Puncte de fierbere ale câtorva combinații halogenate

	X =	°C		
		Cl	Br	I
Hlg-metan	CH_3X	-23,7	4,5	45
Hlg-etan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	12,2	38,4	72,8
1-Hlg-propan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	46,5	71,0	102,5
2-Hlg-propan	$\text{CH}_3\text{CHXCH}_3$	36,2	59,5	89,5
1-Hlg-butan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	78,0	101,6	130,5
2-Hlg-butan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHXCH}_3$	68,2	91,2	120
1-Hlg-2-metil-propan	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{X}$	68,5	81,4	120,4
2-Hlg-2-metil-propan	$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$	51,0	73,3	103,3
1-Hlg-pentan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{X}$	107	129	156
1-Hlg-hexan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{X}$	133	155	179
Halogenură de vinil	$\text{CH}_2=\text{CHX}$	13,9	15,8	56
Halogenură de alil	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$	45,7	70,0	102,0
Hlg-benzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	132	156	188
Halogenuri de benzil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$	179	188	(descomp.)
Halogenuri de benziliden	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHX}_2$	207	—	—
Trihalogen-fenilmetan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CX}_3$	213	—	—

Densitatea compușilor iodurați este mai mare decât a compușilor bromurați corespunzători și a acestora decât a compușilor clorurați (CH_3I 2,29; CH_3Br 1,73; CH_3Cl 0,953). În aceeași serie omoloagă, densitatea cea mai mare o are primul termen, și ea scade la termenii superiori ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 0,928; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ 0,901; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ 0,880). După cum se vede, halogenul este componenta care mărește

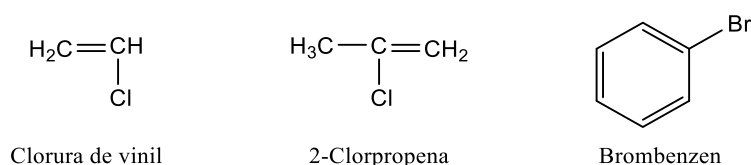
densitatea.

Compușii halogenați sunt practic insolubili în apă; în dizolvanți organici, ca hidrocarburi, alcooli, eter, se dizolvă ușor.

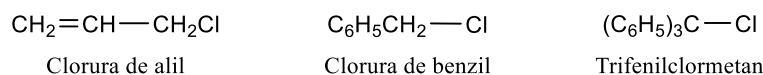
Compușii halogenați alifatici au un miros dulceag și proprietăți narcotice. În concentrație mare sunt toxici. Clorura și mai ales bromura și iodura de benzil sunt puternic lacrimogene.

Proprietăți chimice. Dintre cei trei compuși halogenați ai unui radical oarecare, RCl, RBr, RI, cel mai reactiv este compusul iodurat, cel mai puțin reactiv, cel clorurat.

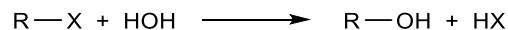
Reactivitatea atomilor de halogen diferă mult, și în mod caracteristic, cu natura radicalului organic de care sunt legați. Din acest punct de vedere, combinațiile halogenate se pot împărți în trei categorii, unele considerate ca având reactivitate *normală*, altele reactivitate *redușă* sau *mărită*. Prima grupă cuprinde compușii halogenați ai alcanilor și cicloalcanilor, de felul clormetanului, CH₃Cl, brompentanului, C₅H₁₁Br, iodciclopentanului. În cea de-a doua grupă se întâlnesc derivații alchenelor și ai hidrocarburilor aromatice, cu atomul de halogen direct legat de unul din atomii de carbon ai dublei legături sau ai nucleului aromatic, de ex.:



În acei compuși halogenați ai alchenelor în care atomul de halogen nu este legat direct de unul din atomii dublei legături și în compușii halogenați aromatici în care atomul de halogen este situat în catena laterală, el are o reactivitate normală. Când între atomul de halogen și dubla legătură sau nucleul benzenic se află un singur atom de carbon, cum este cazul la clorurile de alil și de benzil și mai mult încă la trifenilclormetan, reactivitatea halogenului este mărită față de aceea a halogeno-alcanilor, de ex. în:



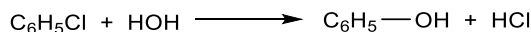
Diferențele de reactivitate se constată calitativ din comportarea compușilor halogenați. aparținând diverselor clase, în reacția de hidroliză. Această reacție conduce, în cazul compușilor monohalogenati, la alcooli:



La compușii halogenați cu reactivitate *normală*, reacția de hidroliză se produce prin încălzire cu un hidroxid alcalin în soluție apoasă sau alcoolic-apoasă. Se observă, se înțelege, și între compușii halogenați aparținând aceleiași grupe, nenumărate gradații: unii reacționează cu o soluție diluată de hidroxid sau chiar cu carbonat alcalin, alții numai cu soluții concentrate, iar timpul de reacție necesar pentru hidroliza completă poate fi mai lung sau mai scurt.

Compușii halogenați cu reactivitate *redușă*, de felul clorurii de vinii și clor- sau brombenzenului, nu pot fi hidrolizați, în aceste condiții. La acești compuși, hidroliza nu se poate realiza

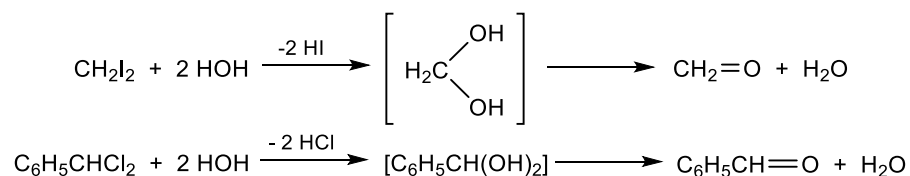
decât prin aplicarea unor condiții extreme. Așa de ex. hidroliza clorbenzenului, pentru a obține fenol:



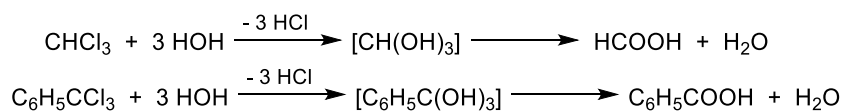
reușește numai prin încălzire cu hidroxid de sodiu concentrat, sub o presiune de 350 at la 380° (v. și cap. „Fenoli“).

Compușii halogenați cu reactivitate *mărită* se hidrolizează, dimpotrivă, foarte ușor: clorurile de alil și de benzil se transformă în alcoolii alilic și benzilic, prin simplă fierbere cu un mare exces de apă (excesul este necesar fiindcă reacția este reversibilă). Trifenilclormetanul se hidrolizează chiar cu apă rece și dă trifenilmetanolul ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—OH}$.

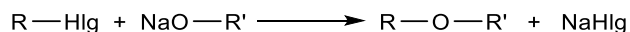
Reacțiile compuşilor halogenați cu reactivitate normală. Am văzut mai sus că prin hidroliza compuşilor monohalogenati se obțin alcooli. Compușii dihalogenati cu doi atomi de halogen legați de același atom de carbon dau aldehyde sau cetone. Intermediar se admite apariția unui alcool dihidroxilic, care însă nu poate fi izolat, căci pierde imediat o moleculă de apă. Diiodmetanul (iodura de metilen) dă astfel formaldehidă, iar clorura de benziliden, benzaldehidă:



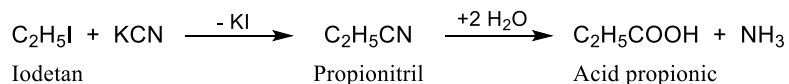
Compușii cu trei atomi de halogen, la același atom de carbon, dau acizi. Din cloroform se formează acid formic și din feniltriclorometan, acid benzoic:



Cu alcoxizii metalelor alcaline, de ex. cu etoxidul de sodiu, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, sau cu fenoxidul de sodiu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, compușii halogenați dau eteri:



Întinse aplicații practice are reacția compuşilor halogenați cu cianura de potasiu sau de sodiu, care duce la nitrili. Aceștia conțin în moleculă un atom de carbon mai mult decât combinația halogenată primitivă. Se realizează deci lungirea catenei de carbon. Nitrilii se pot transforma în acizi organici, prin hidroliză cu acizi sau cu baze:



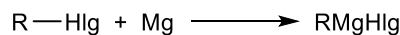
Alte reacții importante ale compuşilor halogenați sunt condensarea cu hidrocarburi aromatice în prezența clorurii de aluminiu după Friedel-Crafts și reacția cu amoniac și cu amine (v. cap. „Amine“).

Față de agenții oxidanți, compușii halogenați sunt în general stabili. Agenții reducători îi

transformă în hidrocarburi (p. 159).

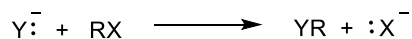
Toate aceste reacții nu sunt posibile decât la compușii halogenați descriși mai sus ca având o reactivitate normală sau mărită. Ele nu sunt date de compușii halogenați nesaturați sau aromatici, cu atomi de halogen direct legați de atomii dublei legături sau ai nucleului aromatic.

Singură reacția cu magneziul, care duce la compuși organo-magnezieni, are loc practic cu toți compușii halogenați, indiferent de natura radicalului organic de care este legat halogenul:



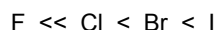
Mecanismele reacțiilor compușilor halogenați. Împărțirea compușilor halogenați în compuși cu reactivitate normală, redusă și mărită, deși practică, este cu totul aproximativă. Informații exacte despre reactivitatea acestor compuși se pot obține numai prin studii cinetice, efectuate în număr mare în acest domeniu (C. K. Ingold și școala sa, după 1930).

Reacțiile caracteristice ale compușilor halogenați sunt *reacții* de substituție nucleofilă:



Acestea pot decurge fie după *mecanismul unimolecular solvolutic* (SN1), fie după *mecanismul bimolecular* (SN2), așa cum s-a arătat înainte (p. 186). Mecanismul de reacție, în cazul unui anumit compus halogenat, RX, este determinat: în primul rând de natura radicalului R, apoi de reactantul nucleofil (respectiv de dizolvant și mediul de reacție în reacțiile solvolutice) și de natura halogenului X.

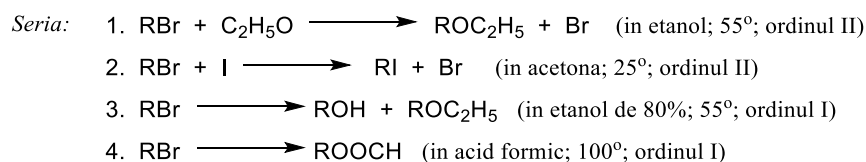
1. Natura halogenului X are influență mică asupra mersului reacției. Atât în reacțiile cu mecanism SN1 cât și în cele cu mecanism SN2, reactivitatea crește în ordinea:



Fluorul este cel mai inert dintre halogeni în reacțiile nucleofile, distanțându-se de ceilalți halogeni, datorită energiei mari a legăturii C—F (v. tabela p. 96), compensează afinitatea mare pentru electroni (tendința mare de a trece în stare de ion) a acestui element. Fluorul legat de carbon este însă foarte sensibil față de catalizatorii acizi (v. și p. 319), spre deosebire de ceilalți halogeni puțin sensibili la această cataliză. Descompunerea violentă, presupusă spontană, adesea observată la compușii monofluorurați alifatici este o reacție catalizată de urme de acizi și continuată autocatalitic de acidul (HF) format în reacție.

2. Reactantul Y sau mediul de reacție influențează adânc mersul reacției. Reactanții puternici nucleofili, cum sunt ionii HO—, RO—, RS— etc., favorizează mecanismul SN2. Dimpotrivă, dizolvanții cu putere nucleofilă mai mică, dar putere mare de solvatare pentru ioni, cum sunt C₂H₅OH < CH₃OH < H₂O < HCOOH, determină mersul reacției după mecanismul SN1. Apa, care dispune de cea mai mare putere de solvatare pentru ioni, nu poate fi utilizată singură, din cauză că nu dizolvă compușii halogenați. De aceea apa se folosește în amestec cu dizolvanți organici, de ex. cu etanol sau acetonă.

3. a. Natura radicalului R determină hotărâtor, după cum s-a mai spus, mersul reacției. Chiar compușii halogenați clasificați printre aceia cu „reactivitate normală” se diferențiază considerabil în ce privește reactivitatea. Au fost efectuate măsurători de viteze de reacție la următoarele patru reacții:

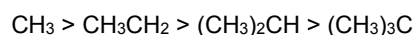


Fiecare dintre aceste reacții a fost efectuată cu următoarele bromuri de alchili primari, secundari și terțiari, găsindu-se următoarele viteze de reacție relative:

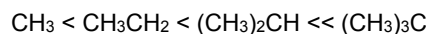
		$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{Br} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	
Viteze relative	{	1.	23	1	(0,025)	-
(v pentru $\text{C}_2\text{H}_5 =$		2.	145	1	0,008	-
1)		3.	2,5	1	1,7	8600
		4.	0,6	1	26	10^8

Măsurătorile cinetice au arătat că reacțiile din primele două serii sunt de ordinul II, iar cele din ultimele două serii de ordinul I. Cifra de sub fiecare formulă indică viteza reacției substanței respective, care însă în loc de a fi exprimată în unități absolute este raportată, pentru mai ușoară comparație, la viteza bromurii de etil luată ca unitate.

După cum se vede, în condiții în care domnește practic exclusiv mecanismul SN2 (experiențele din seriile 1 și 2), bromura de metil reacționează cel mai repede, iar bromura de *terț*-butil, practic deloc. Vitezele acestor reacții (experiențele fiind efectuate în condiții comparabile) descresc deci, după natura alchilului, în ordinea:



Dimpotrivă, în reacțiile în care predomină mecanismul SN1 (seriile 3 și 4), influența aceluiași radicali se inversează, cel mai reactiv fiind acum radicalul *terț*-butil:



Aceste scăderi și creșteri ale vitezelor de reacție coincid cu cele prevăzute de teoria electronică. Grupele metil (și la fel celelalte grupe alchil) sunt grupe respingătoare de electroni (efect +I). Acumularea de grupe metil (sau alt alchil), la atomul de carbon care constituie „centrul de reacție”, mărește densitatea de electroni la acest atom. În reacțiile cu mecanism SN2, forța motoare a reacției este formarea legăturii dintre centrul de reacție și electronii nșparticipanți ai reactantului Y: (v. p. 187). Mărirea densității de electroni la centrul de reacție micșorează afinitatea acestuia pentru Y: și este deci nefavorabilă mecanismului SN2. Dimpotrivă, mărirea densității de electroni la centrul de reacție favorizează expulzarea anionului X^- (adică facilitează ionizarea) și totodată stabilizează carbocationul R+ (v. p. 397). În consecință, acumularea de grupe metil (sau alt alchil) la centrul de reacție favorizează mecanismul SN1.

Mecanismele SN1 și SN2 sunt de fapt niște *cazuri limită* extreme; în realitate există și *cazuri de mijloc*. Printre acestea se numără reacțiile halogenurilor de alchil secundare, efectuate în anumite condiții. Acestea pot fi tratate (cinetic) ca și cum unele molecule din amestec reacționează după mecanismul SN1, iar altele după SN2. Mai probabil este însă că aceste reacții decurg după un *mecanism intermediar*. Este probabil că între mecanismul SN2 (prin stare de tranziție) și mecanismul SN1 (printr-un carbocation intermediar) există o serie de mecanisme intermediare. Putem să ne reprezentăm cazurile de mijloc prin curbe anologice figurii 59 b (p. 243), dar cu minimum mai puțin pronunțat. Acestea corespund unor stări de tranziție în care distanțele R—Y și R—X nu sunt egale, adică în care legătura R—Y se formează parțial înainte ca grupa deslocuită, X, să se fi depărtat complet. Cunoștințele noastre despre aceste stări de mijloc se bazează mai ales pe efectele sterice (gradul de racemizare) care însoțesc reacțiile de acest tip (vol. II, „Stereochimie II”).

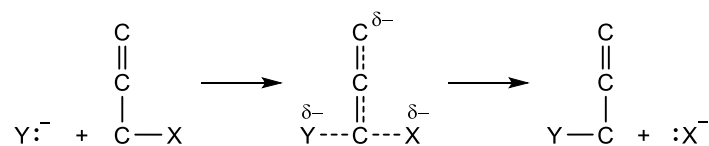
b. Trecând acum la compușii halogenați cu *reactivitate mărită* (v. p. 311), cum sunt:



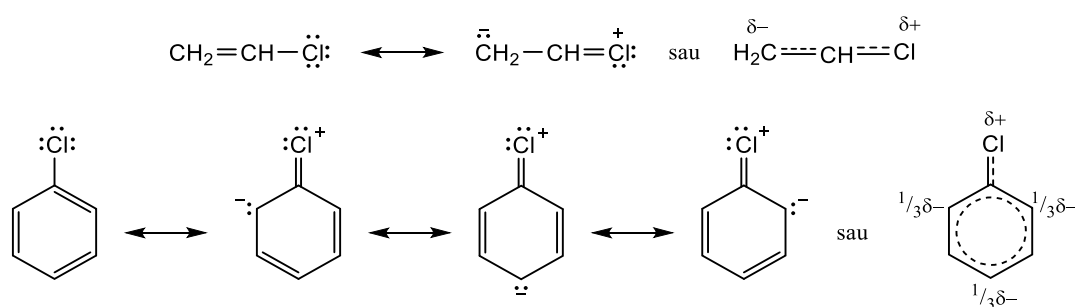
se constată că toți aceștia pot da naștere, prin ionizare, unor carbocationi stabiliizați prin conjugare. În consecință este de prevăzut la acești compuși o mare tendință spre reacții cu mecanism SN1. (După o regulă empirică, o grupă fenil, legată de centrul de reacție, exercită aceeași influență asupra cineticii reacției ca două grupe alchil.)

Experiența arată într-adevăr că difenilclorometanul și trifenilclorometanul reacționează numai conform mecanismului SN1. Clorurile de alil și de benzil sunt cazuri de mijloc. Clorura de alil reacționează, după condiții, fie

după mecanismul SN1, fie după SN2 (în ambele cazuri reacționează mai repede decât clorura de *n*-propil). În reacțiile SN1, carbocationul alil, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$, este stabilizat printr-un efect de conjugare specific acestui ion (p. 289 și 355). Accelerarea reacțiilor cu mecanism SN2 se datorește conjugării orbitalului π al dublei legături cu orbitalul stării de tranziție. Prin aceasta, densitatea de electroni la centrul de reacție este micșorată, starea de tranziție este stabilizată; energia de activare pentru atingerea stării de tranziție este mai mică:



c. În compuși cu *reactivitate redusă*, cum sunt clorura de vinil și clorbenzenul, atomul de clor este conjugat prin electronii săi neparticipanți cu electronii π ai dublei legături, respectiv ai nucleului aromatic (conjugare $p-\pi$; v. p. 51).



Aceste deplasări de electroni se recunosc și în multe proprietăți fizice ale acestor compuși cum sunt momentul electric (p. 112), distanțele interatomice (p. 87), spectrele de absorbție în ultraviolet etc. Atomul de clor, în acești compuși, fiind parțial dublu legat de carbon, el nu prezintă nici o tendință de a ioniza. Mecanismul SN1 este deci exclus. Pe de altă parte, la trecerea de la starea inițială la starea de tranziție a mecanismului SN2 (singurul observat) consumul de energie este mai mare decât într-o reacție de același tip a unui compus halogenat normal, căci la energia de activare a reacției normale se adaugă energia de conjugare; de aceea viteza de reacție este mai mică.

4. *Efecte sterice în substituțiile nucleofile. a.* În afară de efectele electronice (*I* și *E*), ce influențează mecanismul și vitezele reacțiilor compușilor halogenați în modul arătat mai sus, mai joacă un rol important și anumite efecte sterice.

S-a remarcat, de ex., că o reacție cu mecanismul SN2 este imposibilă sau foarte improbabilă la o halogenură de *terț*-butil, $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$, din cauză că acest mecanism cere ca atacul reactantului Y: să se producă „pe la spate”, adică prin fața tetraedrului opusă colțului ocupat de X (v. formula p. 134). Construindu-se sau desenându-se un model molecular la scară, se poate arăta că, de ex., un ion Cl^- nu se poate apropia „pe la spate”, până la distanța stării de tranziție, de atomul central al unui compus $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$, din cauza grupelor CH_3 ce ocupă tot spațiul în această regiune a moleculei. În concordanță cu această prevedere teoretică nu au fost observate niciodată reacții cu mecanism SN2 la halogenurile de *terț*-butil.

Acesta este un caz de împiedicare sterică a unei reacții cu mecanism SN2 (despre alte cazuri de împiedicare sterică, v. vol. II).

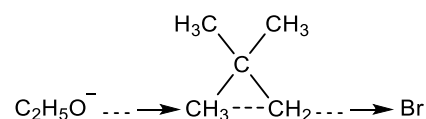
b. Reacțiile cu mecanism SN2 sunt împiedicate steric nu numai de grupe metil situate în poziția α , dar și de grupe din poziția β față de centrul de reacție, după cum se vede din scăderea considerabilă a vitezelor relative de reacție ale

următoarelor bromuri de alchil (în reacția cu ionul EtO^- în etanol, la 55° ; v. și p. 371):

$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$
100	28	3	0,0004

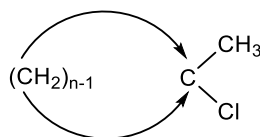
Ultimul compus din această serie, *bromura de neopentil*, este atât de inert în condițiile reacției SN_2 , încât s-a crezut multă vreme că el nu reacționează cu etoxid de sodiu, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Reacția cu acest compus totuși are loc, dar viteza ei este extrem de mică (energia de activare, $E = 26,2$ kcal față de $21,0$ kcal la reacția similară a bromurii de etil). Entropia de activare este de asemenea mică (factorul de frecvență din ecuația lui Arrhenius, $A = 2 \cdot 10^9$ față de $2 \cdot 10^{11}$ la $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; v. p. 170), ceea ce indică o cauză sterică a încetării reacției. Produsul de reacție este, în aceste condiții, cel normal (netranspus), eterul etil-neopentilic $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (E. D. Hughes, 1946).

Examinarea modelelor moleculare arată că grupele metil ale bromurii de neopentil stau în calea reactantului Y, în cursul atacului „pe la spate” asupra grupei CH_2Br :



Împiedicarea sterică nu joacă nici un rol, precum este ușor de prevăzut, în reacțiile solvolitice catalizate de ioni metalici ale bromurii de neopentil, în care se formează un carbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2^+$. Aceste reacții sunt însoțite de transpoziție intramoleculară.

Despre inhibarea sterică a reacțiilor de tip SN_1 , prin împiedicarea carbocationului de a adopta o configurație plană, s-a vorbit în alt loc (p. 289)

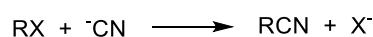


c. Compușii halogenați ai cicloalcanilor reacționează cu viteze mult diferite, în raport cu mărimea inelului. Ca exemplu menționăm reacția de solvoliză (în etanol de 80% , la 25°) a clorurilor terțiare corespunzând formulei generale de mai sus. Cifrele de mai jos sunt viteze relative (v), raportate la viteza de solvoliză, în aceleași condiții, a clorurii de *terț*-butil, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, luată ca unitate (J. D. Roberts; H. C. Brown, 1951):

$n =$	3	4	5	6	7	8	9	10	15
$v =$	~ 0	~ 1	44	0,3	38	100	15	6	0,6

Remarcabile sunt vitezele mici ale reacțiilor clorurilor de ciclopropil și ciclohexil și vitezele mari ale reacțiilor clorurii de ciclopentil și clorurilor ciclurilor medii. Aceste diferențe se datoresc unor efecte de conformație, ce nu sunt încă prea bine înțelese.

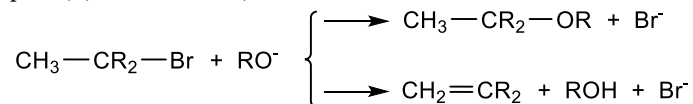
5. *Influența dizolventului.* Reacția de substituție a halogenului reactiv din halogenuri de alchil, cu cianuri alcaline, are un mecanism SN_2 :



Reacția dintre iodura de metil și ionul de cianură are loc de $5 \cdot 10^5$ ori mai repede în dimetilformamidă (un dizolvent aprotic dipolar; v. p. 210) decât în apă. Halogenurile de alchil primare și secundare reacționează repede și curat în acest dizolvent, precum și în dimetilacetamidă și în dimetilsulfoxid, cu randamente de $60-90\%$ și fără formare

de izonitrili. Chiar bromura de neopentil reacționează în acest mod (fără transpoziție), în timp ce clorura de *terț*-butil dă numai izobutenă (eliminare E1), demonstrând astfel tendința redusă a compușilor halogenați terțiari de a participa la reacții SN2 (Friedman și Schechter, 1960).

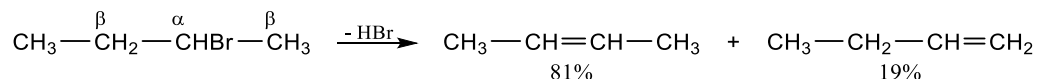
6. *Reacții de eliminare.* a. Substituția nucleofilă a halogenurilor de alchil este adesea însoțită de reacții de eliminare, ducând la alchene (v. și p. 137) (R = alchil sau H):



Dirijarea reacției, în sensul substituției sau eliminării, este determinată de structura compusului halogenat și de natura reactantului nucleofil, respectiv a mediului. În cele mai favorabile condiții, halogenurile de alchili primari (*n*-propil, *n*-butil) nu dau alchene peste 10 %, în timp ce halogenurile de alchili secundari dau pînă la 80%, iar cele de alchili terțiari dau chiar 100% alchene.

Condițiile mecanismului SN2 (bază tare, etanol anhidru) sunt mai favorabile eliminării decât ale mecanismului SN1 (mediu neutru sau acid, de ex., etanol apos). În condițiile mecanismului SN1, proporția de alchenă scade, la halogenurile de alchili terțiari, la 15–35%.

b. Regula lui A. M. Zaițev (1875). Atunci când eliminarea de hidracid, HX, dintr-un compus halogenat, poate avea loc în mai multe moduri diferite, se elimină de preferință hidrogen de la atomul de carbon β cel mai sărac în hidrogen. Cu alte cuvinte: se formează în cantitate mai mare alchena substituită cu cel mai mare număr posibil de grupe alchil la dubla legătură:

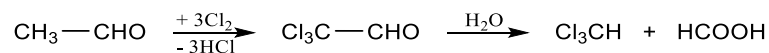


Regula lui Zaițev se aplică și la eliminarea apei din alcooli (p. 177). Despre mecanismul reacțiilor care se conformează acestei reguli empirice, v. regula lui Hofmann (p. 424).

Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Clormetanul*, *clorura de metil*, CH_3Cl , (p. t. -103° ; p. f. $-23,7^\circ$) se poate obține, împreună cu ceilalți derivați clorurați ai metanului, prin clorurarea directă a acestei hidrocarburi, după cum s-a arătat. Clormetanul pur se prepară prin tratarea alcoolului metilic cu acid clorhidric sub presiune. Produsul gazos al reacției se spală cu apă și cu acid sulfuric concentrat, se lichefiază apoi prin comprimare și se păstrează în cilindri de oțel. Clormetanul se întrebuințează în industria frigului și ca agent de metilare.

Diclorometanul, *clorura de metilen*, CH_2Cl_2 (p. t. -97° ; p. f. 40° ; d^{20}_{40} 1,34) se fabrică prin clorurarea directă a metanului; servește ca dizolvant.

Triclorometanul, *cloroformul*, CHCl_3 (p. f. $62,1^\circ$; d^{20}_{40} 1,50) se prepară din alcool etilic sau din acetonă, prin încălzire cu o soluție de clorură de var. Alcoolul etilic este întâi oxidat de clorura de var în acetaldehidă, care este apoi transformată prin clorurare în tricloracetaldehidă sau *cloral*. În loc de alcool se întrebuințează astăzi, ca materie primă, și acetaldehida ușor de obținut. Sub acțiunea alcalinității din clorura de var, cloralul este apoi scindat hidrolitic în cloroform și sarea acidului formic (reacție haloformă, v. vol. II):

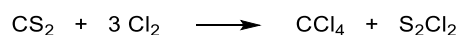


Acetona reacționează la fel, dând mai întâi tricloracetona, $\text{Cl}_3\text{CCOCH}_3$, care se scindează în cloroform și acid acetic.

Cloroformul servește ca dizolvant pentru grăsimi, rășini, sulf etc. Este prima combinație organică întrebuințată ca narcotic (1848), făcând posibilă dezvoltarea modernă a chirurgiei. Cloroformul, expus la aer, se autoxidează și conține mici cantități de fosgen, COCl_2 care, fiind toxic, poate produce accidente în timpul narcozei. Reacția aceasta este inhibată complet de un mic adaos (1%) de alcool.

Triiodmetanul, iodoformul, CHI_3 , se obține în mod asemănător cu cloroformul, prin tratarea alcoolului sau acetonei cu o soluție de iod în hidroxid de sodiu. Reacția are importanță și ca metodă analitică pentru recunoașterea prezenței grupelor CH_3CO sau CH_3CHOH într-o moleculă. Formează cristale galbene, cu p. t. 119° și miros puternic.

Tetraclormetanul, tetraclorura de carbon, CCl_4 (p. f. 76° , $d^{20}_{1,60}$) se prepară industrial prin clorurarea directă a metanului sau din sulfură de carbon și clor în prezența unor mici cantități de clorură de antimoniu:



Tetraclorura de carbon este un lichid necombustibil, foarte stabil față de aer, lumină, căldură, umezeală, diverși agenți chimici, printre care clorul. Servește pe scară întinsă ca dizolvant și lichid de umplere în stingătoare de incendiu.

Cloretanul, clorura de etil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (p. t. -142° ; p. f. $+12,2^\circ$) se obține din alcool etilic și acid clorhidric, în prezența clorurii de zinc, sau, industrial, prin adăugarea acidului clorhidric la etenă, în prezența de catalizatori: clorură ferică sau clorură de aluminiu. Principala întrebuințare a cloretanului este la fabricarea tetraetil-plumbului. Mai servește ca agent de etilare și în medicină ca narcotic.

Derivați monoclorurați ai pentanului și izopentanului, conținând 50–60% izomeri primari, se obțin industrial prin clorurarea directă a acestor hidrocarburi (izolate din petrol), în fază gazoasă, la 300° . Compușii aceștia servesc la fabricarea alcoolilor respectivi, prin hidroliză.

Clorura de vinil, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, a dobândit în ultimii ani o mare importanță tehnică. Acest compus se obține prin adăugarea acidului clorhidric la acetilenă, la 160° , în prezența clorurii mercurice (v. p. 207), sau din dicloretan, prin eliminare de HCl cu baze (p. 309) sau catalitic.

Clorura de vinil este un gaz cu p. f. $-13,9^\circ$. Se conservă la rece sau în vase de presiune, în prezență de inhibitori (hidrochinonă).

Policlorura de vinil, obținută prin polimerizarea clorurii de vinil în emulsie (p. 197), este una dintre masele plastice cele mai utilizate. Se fabrică atât polimerul simplu cât și copolimeri cu acetat de vinil sau cu acrilonitril.

Polimerul simplu se înmoaie la cca. 80° , dar curge abia între 160 și 180° (după greutatea moleculară, care variază la produsul tehnic între 50 000 – 80 000), cu ușoară descompunere. Din cauza aceasta se utilizează fie plastifiat (de ex. cu ftalat de butil sau mai bine cu ftalat de octil) sau se fabrică un copolimer cu 5% acetat de vinil (p. 197), care nu diferă decât puțin de polimerul simplu, dar este suficient de plastic la 150° , temperatură la care este încă stabil. Din policlorură de vinil, conținând eventual materiale de umplutură, se fabrică, prin presare sau extrudare, materiale izolante electrice,

tuburi pentru scurgeri și pentru industria chimică (ce se pot îndoi și forma în flacără) și alte obiecte. Acestea sunt remarcabile prin insolubilitatea și marea lor rezistență chimică. Copolimerii cu 12–20% acetat de vinil, mai solubili, servesc pentru fabricarea de fibre, cu mare rezistență chimică (filtre) și imputrescibile (plase de pescuit), dar cu slabă rezistență la căldură și greu de colorat. Pentru fabricarea de fibre se utilizează și un copolimer cu acrilonitril (18%).

Hexaclorciclohexanul, obținut prin adiția clorului la benzen, în condiții homolitice (p. 306 și p. 421), este un amestec de cinci diastereoizomeri numiți izomerii $\alpha \dots \epsilon$.

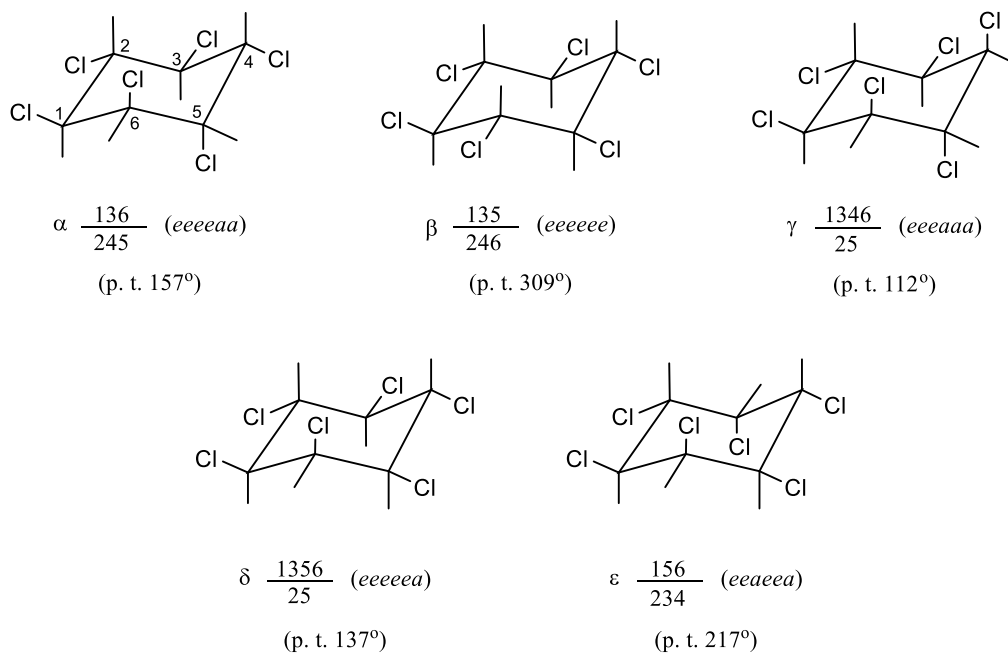


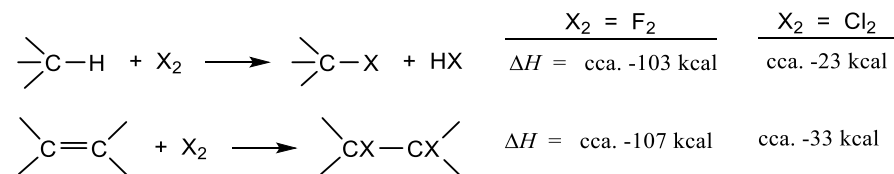
Fig. 62. Configurațiile a cinci din izomerii cunoscuți ai hexaclorciclohexanului

Sunt posibili în total opt izomeri derivând de la forma scaun a ciclohexanului; dintre aceștia se cunosc până astăzi șapte. Prin cercetare cu raze X au fost determinate pozițiile atomilor de clor, în inelul ciclohexanic; configurațiile izomerilor sunt cele indicate în fig. 62. Cifrele de sub fiecare formulă (în formă de fracție) indică așezarea atomilor de clor de o parte sau de alta a inelului (*cis-trans*); literele indică poziția ecuatorială, respectiv axială, a atomilor de clor (v. p. 242). Izomerul α poate exista, conform teoriei, în forma a doi enantiomeri (v. p. 464). Izomerii α , β , γ etc. pot fi separați prin cristalizare fracționată sau mai bine prin metoda cromatografică. Cel mai stabil este izomerul β , cu configurația cea mai simetrică (moment electric $\mu = 0$). Izomerul γ este un insecticid puternic, folosit pe scară mare. El apare în proporție de cca. 13%, alături de ceilalți izomeri, în amestecul de clorurare al benzenului. Ca insecticid se utilizează fie un concentrat în izomer γ , fie izomerul γ pur („Lindan“).

Compuși organici ai fluorului. Cunoașterea compușilor organici ai fluorului a fost mult întârziată, din cauza dificultăților experimentale, în special în ce privește obținerea și manipularea fluorului elementar, dar timpul pierdut a fost în mare măsură recuperat în anii din urmă. Proprietățile compușilor organici fluorurați sunt în multe privințe foarte deosebite de ale compușilor celorlalți halogeni.

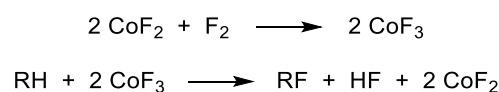
Metode de preparare. 1. Fluorurarea directă. Reacțiile la care participă molecule F_2 sunt puternic exoterme odată inițiate, ele scapă ușor de sub control, decurgând cu violență extremă. În aceste condiții moleculele organice sunt distruse, ajungându-se până la CF_4 și HF (arderii în fluor).

Exotermicitatea mare a reacțiilor fluorului iese în evidență prin comparație cu reacțiile similare ale clorului.



Căldurile de reacție sunt deci destul de mari pentru a produce ruperi de legături $\text{C}-\text{C}$ (-81 kcal). Energia de legătură la $\text{C}-\text{F}$ este evaluată la -116 kcal.

Se pot totuși realiza reacții de fluorurare directă, diluând substanțele cu gaze inerte (N_2) și luând măsuri pentru îndepărtarea rapidă a căldurii de reacție (de ex. prin introducerea de site de cupru sau argint în vasul de reacție etc.). Argintul se transformă probabil la suprafață în AgF_2 , iar această difluorură este adevăratul agent de fluorurare (temperatura de lucru $200-300^\circ$). Rezultate bune s-au obținut și printr-o metodă de fluorurare indirectă, care folosește ca agenți de fluorurare fluoruri metalice în starea lor de oxidare superioară, de ex. CoF_3 , CeF_4 și MnF_3 :

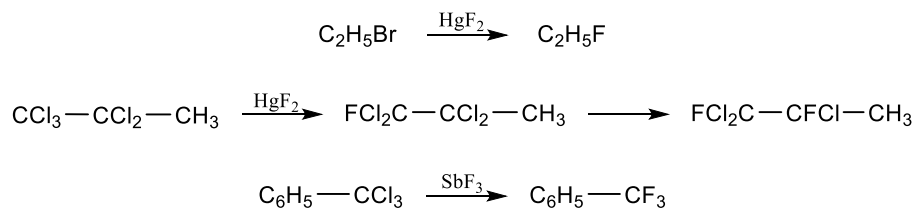


Prin aceste metode se realizează, de obicei, o înlocuire totală a hidrogenului din molecula hidrocarburi, obținându-se perfluoruri, numite și *fluorocarburii*. Așa de ex., din *n*-heptan, C_7H_{18} , se obține perfluorheptan, C_7F_{14} , alături de produși de fragmentare a moleculei. Benzenul supus fluorurării directe dă, ca produs principal, perfluorciclohexan, C_6F_{12} , alături de CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} și de C_5F_{10} (decafluorciclopentan). Nu s-a putut izola nici un produs de substituție aromatic. În mod asemănător s-a obținut, din tetralină, perfluordecalină, $C_{10}F_{18}$ și, din antracen, perfluorantracen, $C_{14}F_{24}$.

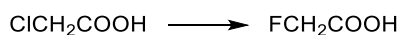
Toate aceste reacții decurg prin atomi liberi de fluor și reacții în lanțuite. Acest mecanism homolitic este explicabil având în vedere, pe de o parte, energia de disociere mică a moleculei F_2 (37 kcal/mol) comparativ cu a moleculei Cl_2 (57 kcal/mol), pe de altă parte energia mare de ionizare a atomului de fluor ($F \rightarrow F^+$; 398 kcal/mol) comparativ cu a atomului de clor (297 kcal/mol). În consecință, formarea ionului F^+ este practic imposibilă în sisteme chimice. Acidul hipofluoros, HOF , alt intermediar posibil al substituției aromatice electrophile (p. 241), de asemenea nu există.

2. Compuși fluorurați prin schimb de halogeni. Multe fluoruri anorganice reacționează cu compuși clorurați, bromurați sau iodurați organici, schimbând atomii de halogen. Fluoruri ca

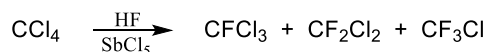
AgF, SbF₃, Hg₂F₂ și mai ales HgF₂ (sau HF anhidru și HgO) servesc la prepararea compuşilor fluorurați simpli, precum și a compuşilor fluoro-clorurați sau fluoro-bromurați:



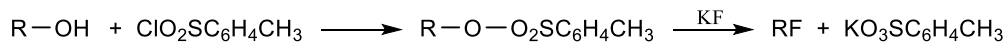
Fluorura de potasiu reacționează în mod similar, însă numai cu atomi de halogen reactivi:



Acidul fluorhidric anhidru se utilizează în autoclave sub presiune (uneori în prezență de mici cantități de SbCl₅, care acționează ca SbF₅). În modul acesta se prepară compuși aromatici ArCF₃, pornind de la ArCCl₃, și clor-fluor-metani, din tetraclorură de carbon:

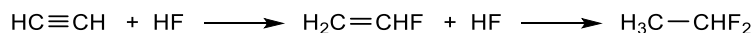


Alcoolii primari și secundari pot servi ca materie primă pentru obținerea compuşilor monofluorurați. Pentru aceasta ei se transformă în *p*-toluensulfonați, care reacționează cu fluorură de potasiu:

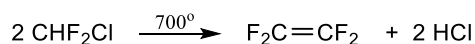


Compușii fluorurați aromatici, de ex. C₆H₆F, se obțin din diazo-derivații aromatici (v. p. 601).

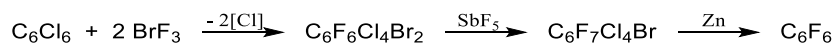
3. *Compuși fluorurați prin adiție la legături multiple.* Acidul fluorhidric anhidru se adăunează la alchene dând monofluoralkan. De asemenea, HF se adăunează la acetilenă, dacă se trec cele două gaze, la 100°, peste cărbune impregnat cu HgCl₂. Se poate obține fie fluorura de vinil, fie fluorura de etiliden:



4. *Fluor-alchene prin reacții de eliminare și piroliză.* Tetrafluoretena se obține trecând difluor-clormetanul prin tuburi încălzite la roșu:



Hexafluorbenzenul se prepară prin adiția trifluorurii de brom la hexaclorbenzen, înlocuirea unui atom de brom cu fluor și eliminarea de halogen cu zinc:



Proprietăți fizice. Punctele de fierbere ale primilor trei termeni din seria fluorocarburilor, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , sunt puțin mai înalte decât ale hidrocarburilor CH_4 , C_2H_6 și C_3H_8 ; începând cu C_5F_{12} , punctele de fierbere ale fluorocarburilor sunt mai scăzute decât ale hidrocarburilor corespunzătoare. Anomalii similare se observă și la compușii parțial fluorurați (tabela 31). Este evident că forțele van der Waals intermoleculare sunt mai slabe la fluorocarbură față de hidrocarburi.

Tabela 31

Puncte de fierbere ale câtorva compuși fluorurați

CH_4	-161°	CH_3CH_3	-89°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	+111°	C_6H_6	+80°
CH_3F	-78	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	-38	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$	140	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	85
CH_2F_2	-52	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	+10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}_2$	133	o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	83
CHF_3	-83	FCH_2CHF_2	+5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	103	m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	88
CF_4	-128	F_2CHCHF_2	-23			p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{FS}_2$	91
		F_2CHCF_3	-48			1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$	88
		F_3CCF_3	-79			C_6F_6	82

Densitățile și viscozitățile fluorocarburilor sunt însă mai mari decât ale hidrocarburilor corespunzătoare și variază mai mult cu temperatura. Fluorocarburile se dizolvă numai în eter și în unele fluoro-cloro-carburi; compușii parțial fluorurați se dizolvă și în alcool și pot fi astfel separați de fluorocarbură.

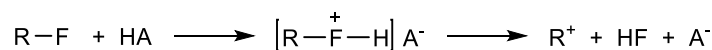
Proprietăți chimice. 1. Fluorocarburile se numără printre cele mai stabile combinații chimice cunoscute. Ele nu sunt atacate de acizii și bazele tari, iar cu potasiul metalic și cu bioxidul de siliciu reacționează abia pe la 400°. Foarte stabili sunt și compușii parțial fluorurați care conțin grupe CF_2 sau CF_3 în moleculă, de ex. CH_3CHF_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}_2$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{CF}_3$, CF_2Cl_2 . Prezența unor asemenea grupe stabilizează întreaga moleculă. Se introduc grupe CF_3 în moleculele anumitor coloranți pentru a le mări stabilitatea față de lumină (aceste grupe fiind fără influență asupra culorii). Din cauza inerției lor, compușii din această clasă sunt fără influență asupra organismului uman.

În contrast net cu compușii di- și trifluorurați, compușii alifatici cu un singur atom de fluor la un atom de carbon, ca $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ și $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$, sunt nestabili, descompunându-se spontan la conservare sau slabă încălzire. Descompunerea are loc cu formare de HF și o alchenă, în parte polimerizată. Fluorura de benzil se descompune, uneori chiar la distilare în vid, alteori după 1–2 zile de conservare în răcitor, formând un polimer $(\text{C}_7\text{H}_6)_n$ și HF. Compușii din această categorie sunt toxici.

În compușii cu fluor reactiv, distanța C–F, determinată prin difracția electronilor, este de 1,41 Å; în compușii nereactivi ea este, din cauze încă imperfect elucidate, de numai 1,36 Å.

Compușii monofluorurați sunt de altfel mai puțin reactivi, față de reactanți nucleofili, decât compușii corespunzători ai celorlalți halogeni (v. p. 429). Instabilitatea excepțională descrisă mai sus este o cataliză prin acizi (sau autocataliză prin HF) și ea poate fi suprimată prin urme de baze. Intermediar se formează fără îndoială ioni

de fluoroniu, care facilitează heteroliza (acidul se comportă ca un catalizator electrofil, p. 193) (HA = un acid):

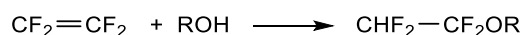


Încălzită cu benzen, în prezența unui acid, fluorura de benzil se condensează după tipul reacțiilor Friedel-Crafts:



Compușii organici ai celorlalți halogeni sunt mult mai puțin bazici decât ai fluorului; astfel, clorura de benzil reacționează cu benzenul, în condiții similare, de 10^5 ori mai încet decât fluorura de benzil și numai în prezența unui acid tare (Nenițescu și V. Ioan).

2. Fluor-alchenele adăunează alcooli și alți reactanți nucleofili în prezența catalizatorilor bazici:



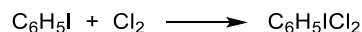
Tendința mare spre ciclodimerizare a fluor-alchenelor a fost menționată înainte (p. 167).

3. Introducerea fluorului într-o moleculă mărește mult, prin efect inductiv, aciditatea grupelor funcționale vecine (HO, COOH) sau micșorează bazicitatea altora (NH₂). Constanta de aciditate a trifluoretanolului, CF₃CH₂OH este $K_a = 4 \cdot 10^{-12}$ (față de a etanolului $K_a = 10^{-17}$).

4. Unii derivați fluorurați au importanță practică datorită marii lor stabilități. Astfel *difluor-diclorometanul*, CF₂Cl₂ (p. t. -155°; p. f. -30°), a cărei preparare a fost descrisă mai sus, este un gaz la temperatura obișnuită, neinflamabil și netoxic. Servește, sub numele de „freon” sau „frigen”, în mașini frigorifere, în locul bioxidului de sulf sau al clorurii de metil, cărora le este mult superior.

Perfluoretena, F₂C=CF₂, a cărei preparare a fost formulată mai sus, este un gaz la temperatura obișnuită (p. f. -76,3°). Prin polimerizare după procedeul emulsiei se obține o rășină, cu macromolecule filiforme de tipul -CF₂-CF₂-CF₂-, extraordinar de rezistentă la temperatură ridicată (punct de înmuiere la 327°; descompunere peste 450°) și la acțiuni chimice, chiar la substanțe ce degajă fluor elementar („Teflon”).

Compuși cu halogen polivalent. Compușii iodurați aromatici arată o serie de reacții neașteptate. Astfel, iodbenzenul adăunează doi atomi de clor, formând o combinație a iodului trivalent (C. Willgerodt, 1886):

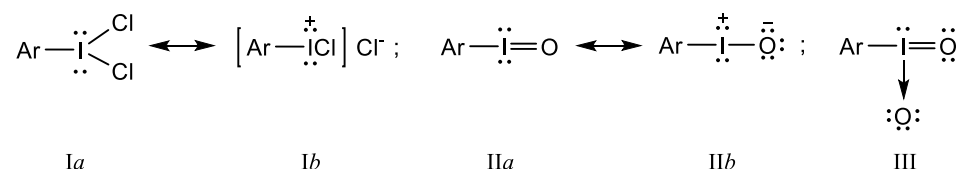


Clorura de iodbenzen este un praf cristalin, galben. Clorul este legat slab, se elimină la încălzire și pune în libertate iod din soluția de iodură de potasiu. Alături de această reacție are loc și substituția nucleului benzenic (se obține *p*-cloriodbenzen și se degajă acid clorhidric). Cu hidroxid de sodiu, clorura de iodbenzen dă *iodozobenzenul*:



Iodozobenzenul se obține și direct din iodbenzen, prin oxidare cu acid peracetic. Este o substanță amorfă, galbenă, ce se descompune exploziv la 210°. Iodozobenzenul se comportă ca o bază; cu acizii formează săruri de forma $C_6H_5IX_2$ (în care X poate fi F, Cl, NO_2 , $HCOO$, CH_3COO ; $X_2 = CrO_4$).

Clorura de iodbenzen este cel mai bine reprezentată prin două structuri limită (Ia și b) în care predomină probabil structura cu octet; în mod asemănător sunt repartizați electronii în iodozobenzen (IIa și b).



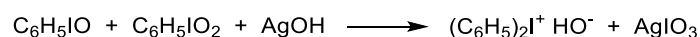
Prin oxidare cu acid persulfuric, iodozobenzenul (și chiar iodbenzenul) se transformă în *iodoxibenzen*, $C_6H_5IO_2$. Acest compus se formează cel mai ușor din iodozobenzen, prin dismutație la încălzire (prin distilare cu vapori de apă, care antrenează iodbenzenul):



În iodoxibenzen (III), unul din atomii de oxigen este probabil legat coordinativ, la fel ca în grupa nitro (p. 534).

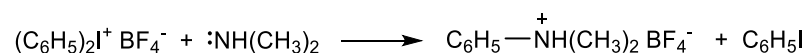
Iodoxibenzenul este o substanță solidă, incoloră, aproape insolubilă în benzen și acetonă și greu solubilă în apă. Pe la 235° se descompune exploziv. Iodoxibenzenul are caracter amfoter. Cu acizii tari formează săruri cristalizate ($C_6H_5IO_2 \cdot H_2SO_4$); dă de asemenea săruri metalice ușor hidrolizabile.

Un amestec de iodozobenzen și iodoxibenzen, tratat cu oxid de argint în suspensie apoasă, trece în *hidroxid de difeniliodoniu* (Victor Meyer, 1894):



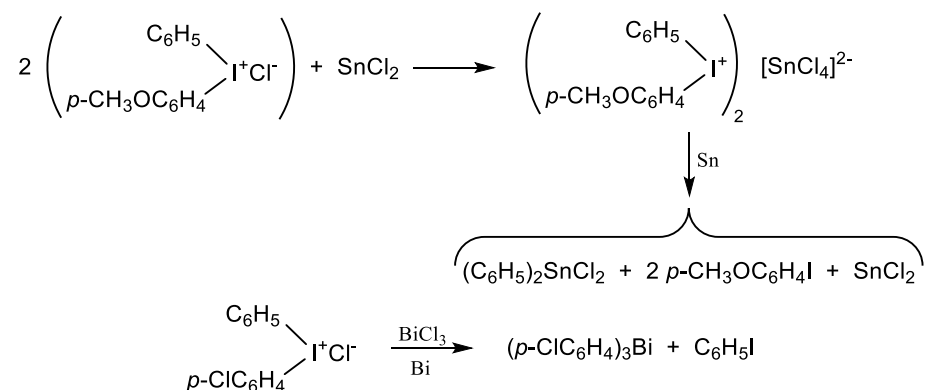
Ca și hidroxizii de amoniu cuaternari, hidroxidul de difeniliodoniu nu poate fi izolat cristalizat și este o bază tare. Prin tratarea soluției cu iodura unui metal alcalin se formează *iodura de difeniliodoniu*, $(C_6H_5)_2I^+ I^-$, stabilă, cristalizată (p.t. 176° cu descompunere).

Sărurile de iodoniu reacționează cu reactanți nucleofili, cedându-le un cation fenil (sunt deci puternici agenți de fenilare heterolitică):

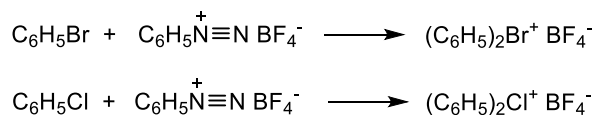


Sărurile de diaril-iodoniu reacționează cu halogenurile unor metale grele, dând săruri duble din care, la reducere cu metal fin divizat, se formează compușii organo-metalici respectivi. Reacțiile de acest tip au loc în soluție acetonică, la rece sau la ușoară încălzire. În cazul sărurilor de iodoniu nesimetrice, se transferă la metal grupa aril cu densitatea de electroni cea mai scăzută

în nucleu; aceasta dovedește că grupa aril se transferă sub formă de cation (O. A. Reutov, 1958):



Interesante sunt sărurile similare de bromoniu și cloroniu, care se obțin dintr-o sare solidă de diazoniu și brom-, respectiv clorbenzen (A. N. Nesmeianov, 1955):



Anionul din aceste săruri de bromoniu și cloroniu poate fi ușor înlocuit prin Cl^- , Br^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CH_3CO_2^- etc. Aceste săruri sunt mai nestabile decât sărurile de iodoniu.

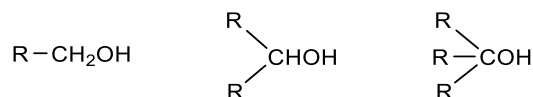
II. COMBINAȚII HIDROXILICE (ALCOOLI ȘI FENOLI)

Înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din hidrocarburi cu grupe hidroxil, OH, duce, după natura hidrocarburii, la *alcooli*, *enoli* sau *fenoli*. În alcooli, hidroxilul este legat de o catenă saturată care poate fi catena unui alcan sau cicloalcan, partea saturată din catena unei alchene sau catena laterală a unei hidrocarburi aromatice. În aceste două cazuri din urmă, alcoolii se numesc *nesaturați* sau *aromatici*. Enolii sunt derivații hidroxilici ai alchenelor cu grupa hidroxil legată de unul din atomii dublei legături, $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$. Fenolii conțin hidroxilul legat de nucleul aromatic.

Numele compușilor hidroxilici se formează adăugându-se sufixul *ol* la sfârșitul numelui hidrocarburii respective.

1. ALCOOLI MONOHIDROXILICI

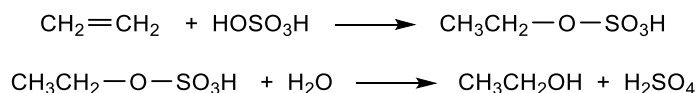
După natura atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil se deosebesc *alcooli primari, secundari și terțiari*:



Metode de preparare. 1. După cum s-a arătat mai înainte (p. 427) compușii monohalogenati trec, prin *hidroliză*, în alcooli. Reacția se produce, de obicei, la încălzire cu soluții de hidroxizi alcalini.

2. Tot prin hidroliză se obțin alcooli și din esterii acizilor anorganici sau ai acizilor organici.

a. Dintre numeroasele aplicații ale acestei reacții se va menționa aici prepararea alcoolilor din alchene. Aceste hidrocarburi nesaturate adăunează acidul sulfuric, dând sulfații acizi ai alchililor respectivi (p. 253). Prin introducerea etenei în acid sulfuric, ea se dizolvă și soluția obținută conține sulfatul acid de etil. La încălzirea acestei soluții cu apă se produce (sub influența acidului sulfuric) hidroliză:



Acidul sulfuric astfel recuperat poate servi, după concentrare, la o nouă absorbție de etenă.

b. Omologii etenei sunt mai reactivi decât ea, reactivitatea lor crescând în ordinea următoare (cifrele de sub formule arată concentrațiile acidului sulfuric și temperaturile optime pentru o bună dizolvare, cu randamente maxime de sulfați acizi de alchil):

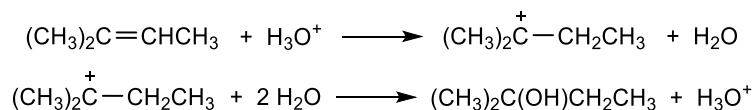
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	<	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	<	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$
H_2SO_4 %	90 – 88		75 – 90		75 – 85		50 – 65
Temp.:	60 – 80°		15 – 30°		15 – 30°		10 – 30°

O reactivitate similară cu a izobutenei, dar puțin mai mică, arată și trimetiletene (amilena), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$. După cum se vede, acidul poate fi cu atât mai diluat și temperatura mai joasă, cu cât alchena este mai substituită cu grupe alchil la atomii de carbon ai dublei legături. Etena cere acidul cel mai concentrat și temperatura cea mai înaltă. Aceste deosebiri de reactivitate se utilizează la separarea alchenelor, la analiza gazelor și chiar preparativ (de ex. pentru a separa trimetiletene de izopropilenă, v. p. 248).

În reacțiile acestea, restul de acid sulfuric se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, în conformitate cu regula lui Markovnikov. Astfel, din propenă se obține *alcool izopropilic*, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, iar din izobutenă, *alcool butilic terțiar*, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Trimetiletene dă *alcoolul amilic terțiar* (hidratul de amilenă), $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

O reacție secundară, ce se produce la tratarea alchenelor cu acid sulfuric de concentrație prea mare sau la temperatură prea ridicată, este polimerizarea (p. 263). La izobutenă, reacția aceasta se produce când concentrația acidului sulfuric se urcă la 80%.

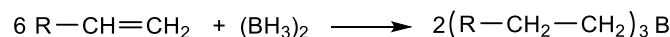
c. La alchenele terțiare, cum sunt izobutena, trimetiletene etc., se poate realiza o *adiție catalitică a apei la dubla legătură*, fără formarea intermediară a esterilor. Reacția se produce la temperatura camerei, sub acțiunea acizilor tari (HCl, HBr, HClO₄ etc.) în soluție apoasă diluată. Reacțiile acestea sunt de ordinul II, față de alchenă și acid. Vitezele de reacție, cu soluțiile de concentrație egală (0,1 molară) ale diferiților acizi tari sunt egale. Vitezele de reacție cu amestecuri de HNO₃ și KNO₃ (de tărie ionică constantă) sunt proporționale cu concentrația acidului. În reacția cu acizii slabi (acetic, oxalic), vitezele de reacție sunt proporționale cu concentrațiile „ionilor de hidrogen” din soluție. Rezultă, din toate acestea, că reacțiile de hidratare catalitică ale alchenelor terțiare sunt *reacții catalizate de ionul de hidroniu*. Singurul mecanism posibil este prin carbocationi intermediari:



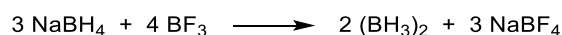
În aceste reacții, trimetiletene reacționează mai încet (de cca. 60 ori) decât izobutena; se recunoaște net influența inductivă a grupelor metil.

d. Se poate obține *etanol prin adiția directă a apei la etenă, în cataliză heterogenă*. Un procedeu folosește un catalizator de oxid de wolfram redus, cu ZnO ca promotor, pe suport de gel de silice, la 250–300° și 300 at; altul, un catalizator pe bază de acid fosforic. Se obține etanol cu conversie mică la fiecare trecere a gazului peste catalizator.

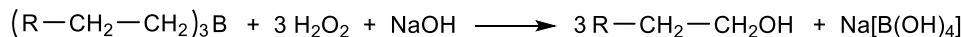
3. *Hidroborearea alchenelor* (H. G. Brown, 1957). Diboranul se adăunează la alchene dând tri-alchil-borani:



În loc de diboran preformat se pot utiliza reactivi care dau naștere acestui compus *in situ*, de ex.:



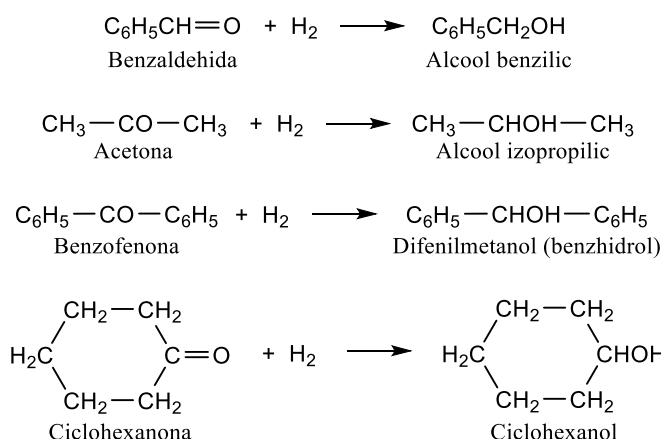
Cel mai potrivit dizolvant pentru asemenea reacții este dimetileterul diglicolului, numit diglim. Prin oxidare cu apă oxigenată, în mediu alcalin, tri-alchil-boranii trec în alcooli:



Contrar adiției acizilor descrisă mai sus, adiția diboranului la alchene decurge în opoziție cu regula lui Markovnikov, borul legându-se de atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen.

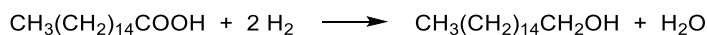
4. *Hidrogenarea aldehydelor, cetonelor și acizilor* duce la alcooli. Din aldehyde se obțin alcooli primari, din cetone alcooli secundari. Hidrogenarea se efectuează cu sodiu metalic sau amalgam de sodiu, în soluție apoasă, alcoolică sau eterică. Și hidrogenarea catalitică cu platină, paladiu sau

nichel dă, în unele cazuri, rezultate bune:



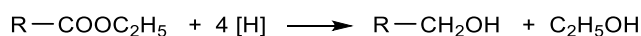
Acizii sunt mult mai puțin reactivi decât aldehydele și cetonele, totuși hidrogenarea reușește pe cale catalitică, la presiune (100–200 at) și la temperatură înaltă (200–250°), cu ajutorul unui catalizator special, de cupru-crom-oxid.

Reacția se aplică în industrie, în cazul unor acizi superiori cum sunt acidul palmitic, pentru a obține *alcool cetilic* (alcool hexadecilic):

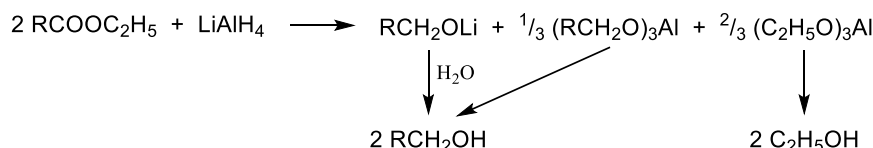


și acidul stearic, din care se fabrică *alcoolul octadecilic*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$. Mai ușor decât acizii reacționează esterii lor.

Esterii acizilor organici se hidrogenează prin fierbere energetică cu sodiu și alcool anhidru (metoda Bouveault-Blanc, 1904):

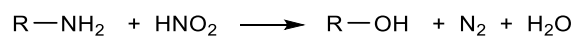


O metodă de mare utilitate pentru hidrogenarea esterilor carboxilici constă în tratarea lor, în eter anhidru, la temperatura camerei, cu *hidrură de litiu-aluminiu* și apoi cu apă (H. J. Schlesinger, 1947):



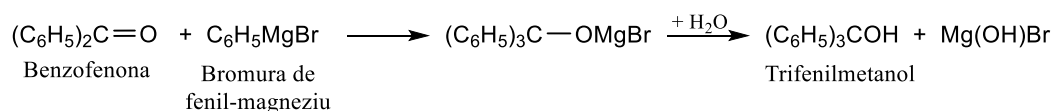
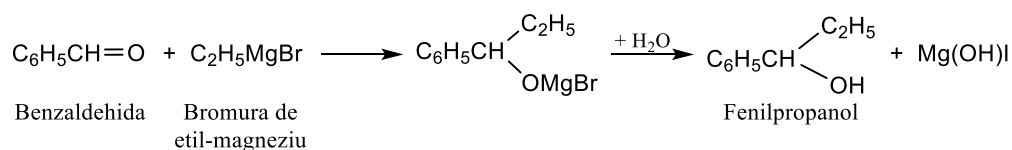
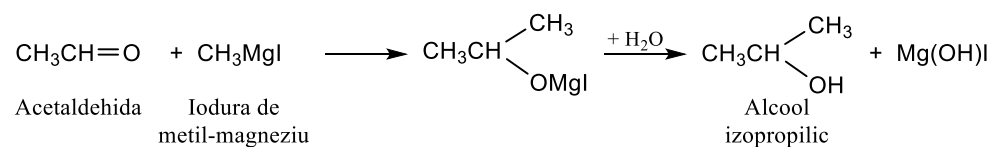
Hidrura de litiu-aluminiu se prepară din LiH și AlCl_3 în soluție de eter anhidru, în care este solubilă. Cu acest reactiv se pot hidrogena de asemenea aldehydele, cetonele și alte grupe funcționale, dubla legătură alchenică rămânând în general neatinsă. Borohidrura de sodiu, NaBH_4 , se utilizează în mod similar pentru hidrogenări, putându-se lucra, în acest caz, în soluție apoasă.

5. Aminele primare alifaticе, tratate cu acid azotos, se transformă în alcooli:



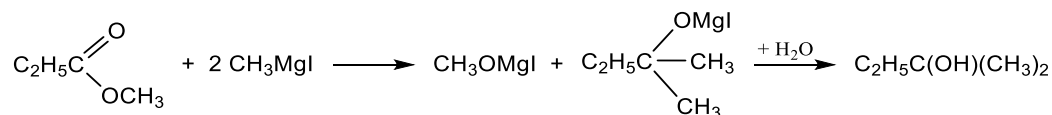
Metoda aceasta, deși generală, este adesea însoțită de reacții secundare. Astfel *n*-propilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, dă în afară de alcool *n*-propilic, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, și alcool izopropilic, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (în proporție de 42 : 58), alături de o cantitate destul de mare de propenă.

6. Cu ajutorul compuşilor organo-metalici, în special al derivaţilor organo-magnezieni, se pot înfăptui sinteze numeroase şi variate de alcooli. Compuşii organo-magnezieni se adăunează la aldehide şi la cetone dând produşi de adiţie, care, trataţi cu apă, se descompun în alcooli şi halogenură bazică de magneziu. Aldehidele dau, în modul acesta, alcooli secundari, iar cetonele, alcooli terţiari:

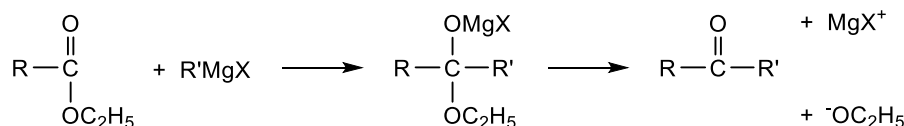


Cu formaldehidă, CH_2O , se obţin, în mod asemănător, alcooli primari.

Acizii organici descompun compuşii organo-magnezieni, datorită hidrogenului activ pe care-l conţin; de aceea nu se pot combina direct cu aceştia. Derivaţii funcţionali ai acizilor însă, cum sunt clorurile acide şi esterii, dau cu compuşii organo-magnezieni *alcooli terţiari*:



S-a putut dovedi că în această reacţie se formează intermediar cetone:



Cetonele însă nu se pot izola, fiindcă reacţionează imediat cu o a doua moleculă de compus magnezian, dând alcoolul terţiar.

Proprietăţi fizice. Alcoolii sunt substanţe incolor, lichide sau solide la temperatura obişnuită. Punctele de fierbere sunt anormal de ridicate faţă de alte combinaţii cu structură asemănătoare şi cu greutate moleculară comparabile, cum sunt următoarele:

p. f.	CH_3-CH_3 -88,6°	CH_3-NH_2 -6,7°	CH_3-OH +64,7°	CH_3-F -78,2°
p. f.	CH_3-SiH_3 -57°	CH_3-PH_2 -14°	CH_3-SH +6°	CH_3-Cl -23,7°

Alcoolii împărtăşesc această anomalie cu apa care, după cum se ştie, are un punct de fierbere neaşteptat de ridicat faţă de al combinaţiilor cu hidrogenul ale elementelor învecinate din

T a b e l a 32

Puncte de topire și de fierbere ale alcoolilor

		p. t., °	p. f., °
Metanol (alcool metilic)	CH ₃ OH	-97,0	+64,72
Etanol (alcool etilic)	CH ₃ CH ₂ OH	-114,1	78,32
C ₃ H ₇ OH (alcooli propilici)			
Propanol-1 (alc. propilic normal)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-127	97,17
Propanol-2 (alc. izopropilic)	CH ₃ CHOHCH ₃	-85,8	82,26
C ₄ H ₉ OH (alcooli butilici)			
Butanol-1 (alc. butilic normal)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-80	117,7
Butanol-2 (alc. butilic secundar)	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	lichid	99,5
Metilpropanol-1 (alc. izobutilic)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	-108	107,9
Metilpropanol-2 (alc. butilic terțiar)	(CH ₃) ₃ COH	+ 25,5	82,8
C ₅ H ₁₁ OH (alcooli amilici)			
Pentanol-1 (alc. amilic <i>n</i> -prim.)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	-78,8	138
Pentanol-2	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHOHCH ₃	lichid	119,8
Pentanol-3	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH	lichid	116
2-Metilbutanol-4 (alc. izoamilic)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	lichid	132
2-Metilbutanol-3	(CH ₃) ₂ CHCHOHCH ₃	lichid	112
2-Metilbutanol-2 (hidrat de amilenă)	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ CH ₃	- 9,1	102,3
2-Metilbutanol-1 (alc. amil. optic activ)	HOCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	lichid	128
Dimetilpropanol (<i>terț</i> -butilmetanol; alcool neopentilic)	(CH ₃) ₃ CCH ₂ OH	+52	113
Hexanol-1	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	lichid	157,2
Heptanol-1	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	-36	176,3
Octanol-1	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	-18	194,5
Decanol-1	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	+ 7	231
Hexadecanol-1 (alc. cetilic)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	+50	cca, 340
Octadecanol-1 (alc. octadecilic)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ OH	+58,8	210/15 mm
Ciclopentanol	(CH ₂) ₄ >CHOH	lichid	140
Ciclohexanol	(CH ₂) ₅ >CHOH	+ 23,5	161,5
Fenilmetanol (alc. benzilic)	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-15,7	205,2
Difenilmetanol (benzhidrol)	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	+ 68	297
Trifenilmetanol (trifenilcarbinol)	(C ₆ H ₅) ₃ COH	+163	(380)

sistemul periodic (de ex. NH_3 , H_2S , HCl etc.). Se știe demult că ridicarea neobișnuit de mare a punctului de fierbere al apei se datorește unei *asociații moleculare*, adică formării unor combinații slabe $(\text{H}_2\text{O})_x$. Existența asociației moleculare se deduce, între altele, din măsurarea crioscopică a greutatei moleculare a apei lichide, în unii dizolvanți organici. Aceste măsurători indică valori mai mari decât cea corespunzând formulei H_2O . În stare de vapori, moleculele apei și ale alcoolilor nu mai sunt asociate, după cum se constată măsurând greutatea moleculară prin metoda densității vaporilor. Cauza asociației moleculare este formarea de legături de hidrogen între molecule (v. mai departe).

Alcoolii primari fierb mai sus decât alcoolii secundari, izomeri cu ei, și aceștia decât cei terțiari (v. tabela 32, p. 446).

Punctele de topire ale termenilor inferiori ai seriei omoloage sunt foarte scăzute și nu arată deci anomalii în felul punctelor de fierbere. Când sunt răciți repede (în aer lichid), mulți alcooli capătă o consistență siropoasă, asemănătoare cu a glicerinei, și se solidifică sub formă de sticle amorfe, transparente. Răciți încet, cristalizează.

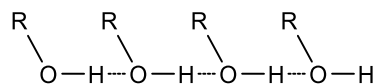
Densitatea alcoolilor este mai mică decât a apei, dar sensibil mai mare decât a hidrocarburilor cu greutate moleculară comparabilă.

Termenii inferiori ai seriei sunt ușor solubili în apă. Alcoolii metilic, etilic și propilic se amestecă cu apa în orice proporție. Alcoolul amilic, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, se dizolvă în apă numai cca. 10%; termenii mai înalți se dizolvă și mai puțin.

Alcoolii inferiori au mirosul caracteristic de alcool și gust arzător. Termenii mijlocii, C_4 – C_6 au un miros dulceag, înecăcios; cei superiori sunt fără miros. Alcoolii derivând de la cicloalcani au miros de mentă.

Fiind înrudiți cu apa, alcoolii pot adesea lua parte la construcția cristalelor, ca „alcool de cristalizare”, de ex. în săruri de calciu, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, de magneziu, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, de cupru, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ etc.

Legături de hidrogen. Asociația moleculară a alcoolilor se datorește unor legături slabe dintre atomul de hidrogen al unei molecule și atomul de oxigen al alteia (P. Pfeiffer, 1913; W. M. Latimer și W. H. Rodebush, 1920):



Energia legăturii de hidrogen poate fi apreciată din căldurile de vaporizare și de diluare ale substanțelor. La alcooli această energie este cca. 4–5 kcal/mol, deci mult mai mică decât energiile de legătură ale covalențelor obișnuite. Din această cauză, legăturile de hidrogen nu modifică decât puțin proprietățile chimice ale substanțelor și influențează numai unele dintre proprietățile lor fizice.

În alcooli se unesc prin legături de hidrogen mai multe molecule, în modul indicat în formula de mai sus. Numărul moleculelor unite astfel în roiuri variază cu natura alcoolului și cu

temperatura. Din cauza energiei de legătură mici, legăturile de hidrogen dintre moleculele alcoolilor lichizi se desfac și se refac neconținut, numărul total de legături rămânând însă constant (la temperatură constantă). Legăturile de hidrogen se mențin la cristalizarea alcoolului (și numărul lor crește), orânduirea moleculelor în cristal fiind determinată, între altele, și de legăturile de hidrogen dintre ele. La evaporarea alcoolilor, toate legăturile de hidrogen se desfac.

Prin măsurare de distanțe interatomice cu raze X, la -75° , s-a găsit că distanța medie între doi atomi O este de 2,70 Å în CH_3OH , puțin mai mică decât în apă (2,76 Å). Această distanță este mai mică decât distanța mijlocie dintre molecule organice unite numai prin forțe van der Waals (cca. 3,4 Å). Legătura de hidrogen este deci o legătură mai tare decât legăturile prin aceste forțe. S-a pus întrebarea dacă atomul de hidrogen este situat exact la mijlocul distanței dintre cei doi atomi de oxigen sau este mai apropiat de unul din ei. Ultima alternativă este mult mai probabilă, căci alungirea mare a legăturii covalente O—H, de la 0,96 Å (v. p. 61) la 1,35 Å, ar necesita un consum de energie mult mai mare decât cele câteva kilocalorii ce se pot câștiga prin formarea legăturii de hidrogen. După Pauling (1935), atomul H este situat la cca. 1 Å de unul din atomii O și la cca. 1,7 Å de celălalt. Această structură este confirmată de măsurătorile moderne prin metoda difracției neutronilor, care, spre deosebire de metoda razelor X, permite decelarea atomilor de hidrogen. La resorcină (un fenol asociat în același mod ca alcoolii), distanța O.....O este de 2,69 Å, iar atomul de hidrogen se află la 1,02 Å de unul din atomii de oxigen.

Metoda cea mai eficace pentru decelarea legăturii de hidrogen este aceea a spectrelor în infraroșu. Prin formarea unei legături de hidrogen, constanta de forță (p. 69) a legăturii HO este micșorată, ceea ce se manifestă în spectru prin deplasarea benzii vibrației de alungire a legăturii OH spre frecvențe mai mici. Vibrația de alungire a legăturii O—H din alcoolii produce, în spectrul alcoolilor neasociați în stare gazoasă, o bandă îngustă la 3690 cm^{-1} . În alcoolii lichizi, nediluți, banda aceasta dispare și apare o bandă lată la cca. 3350 cm^{-1} . La soluțiile foarte diluate de alcoolii în CCl_4 , în care asociația este practic inexistentă, se recunoaște banda moleculelor neasociate din faza gazoasă (deplasată însă la 3620 cm^{-1} din cauza formării de legături van der Waals cu moleculele dizolvantului). În soluții mai concentrate, intensitatea acestei benzi descrește și apare o nouă bandă, la 3485 cm^{-1} , datorită dimerului alcoolului. Concentrând și mai mult soluția, această bandă se atenuează la rândul ei sau, mai corect, ea se contopește cu o bandă lată, care prezintă un maxim net la cca. 3320 cm^{-1} și corespunde, prin poziția și forma ei, benzii alcoolilor asociați; această bandă este produsă de asociațiile superioare (trimeri, tetrameri etc.).

Natura legăturii de hidrogen dintre moleculele alcoolilor prezintă firește un interes teoretic deosebit. Atomul de hidrogen al unei grupe O—H nu poate forma o legătură coordinativă (adică o a doua legătură covalentă) cu o pereche de electroni neparticipanți ai unui atom de oxigen din altă moleculă, cum propunea o teorie mai veche, deoarece este dovedit pe cale mecanică cuantică (p. 44) că atomul de hidrogen posedă un singur orbital stabil și deci nu poate forma decât o singură covalență. De aceea este unanim admis că legătura de hidrogen este de natură electrostatică.

Hidrogenul legat covalent se deosebește de toate celelalte elemente prin faptul că sarcina sa pozitivă, concentrată într-un volum foarte mic, este apărută (ecranată) spre exterior numai de doi electroni. Această sarcină poate astfel exercita asupra electronilor neparticipanți ai unui atom de oxigen din altă moleculă o atracție puternică, ceea ce

permite o apropiere mai mare decât în cazul oricăror alți atomi. Așezarea liniară a celor trei atomi, $O-H\cdots O$, este aceea care corespunde energiei de legătură maxime.

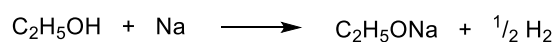
Această concepție despre natura electrostatică a legăturii de hidrogen este confirmată de cercetarea prin metoda rezonanței magnetice nucleare. După cum s-a arătat înainte, spectrul de rezonanță magnetică nucleară a etanolului lichid, puternic asociat, prezintă trei semnale, semnalul protonului grupei OH aflându-se la marginea slabă a câmpului (fig. 38, p. 129). Același semnal, când este produs de un alcool monomer, este deplasat în direcția intensității mari a câmpului, până dincolo de semnalul protonilor din grupa CH_3 . Aceasta dovedește că, în stare asociată, densitatea de electroni în jurul atomului H este micșorată; dacă atomul H ar fi legat covalent, densitatea de electroni din jurul său ar fi dimpotrivă mărită.

În afară de grupa OH, sunt puține altele care au facultatea de a forma legături $X-H\cdots Y$. Pentru a forma astfel de legături, este necesar ca X să fie un element foarte electronegativ, atrăgând puternic electronii de legătură și pozitivând astfel atomul H. Dimpotrivă, Y trebuie să posede electroni neparticipanți (concentrați în orbitali puțin voluminoși, cum sunt orbitalii $2p_z$). Se cere deci ca HX să fie un acid și Y o bază. Totuși, o legătură de hidrogen se formează numai atunci când XH și Y nu au proprietăți acide sau bazice prea pronunțate; dacă posedă asemenea proprietăți, se produce transferul complet al protonului de la XH la Y și se formează o legătură coordinativă $H-Y$. Legătura de hidrogen este deci un fel de stare premergătoare a formării unei sări oniu (sau acid conjugat).

Pe lângă o foarte puternică electronegativitate, X trebuie să posede un volum mic, fără de care nu poate fi realizată o suficientă apropiere de Y. Aceste două condiții ale unui bun donor de hidrogen XH, electronegativitate și volum mic, sunt realizate practic numai la ultimele trei elemente din perioada întâi: F, O și N (la azot sunt realizate cel mai slab, din cauza electronegativității prea mici; din cauza aceasta NH_3 , și aminele sunt mult mai slab asociate decât compușii hidroxilici). Compușii cu grupe $X-H$ din celelalte perioade, de ex. grupa SH, nu au practic nicio tendință de a forma legături de hidrogen, pe de o parte, din cauza electronegativității prea mici, pe de alta, din cauza volumului prea mare al sulfului; datorită acestei proprietăți din urmă, protonul este oarecum înglobat în învelișul de electroni al atomului de care este legat.

Legătura $C-H$ este, în general, prea puțin polară spre a da naștere unor legături de hidrogen, dar asemenea legături se recunosc, cu ajutorul spectrelor în infraroșu, la compuși polari ca $CHBr_3$, $CHCl_3$, $CHBr_2CN$ etc.

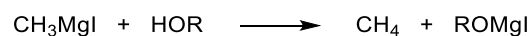
Proprietăți chimice. 1. *Alcoolați* sau *alcoxizi*. Metalele alcaline se dizolvă în alcoolii, la fel ca în apă, dar mai puțin violent, și dau *alcoxizi* (alcoolați), de ex.:



Soluția de sodiu în etanol, care conține *etoxidul de sodiu*, este puternic bazică și se utilizează pentru această proprietate în multe reacții. Prin evaporarea excesului de alcool se obțin alcoxizii puri, sub formă de pulberi albe, higroscopice. Alcoxizii metalelor alcalino-pământoase și ai aluminiului se prepară în același mod.

Alcoolii sunt neutri față de mijloacele obișnuite de a determina aciditatea, de ex. față de indicatori. Reacția cu metalele denotă însă o aciditate foarte slabă, la fel ca în cazul apei. (Constanta de aciditate, K_a , la CH_3OH este cca. 10^{-16} , iar la C_3H_5OH este 10^{-17}). La alcoolii se vorbește adesea de „hidrogen activ”, în loc de hidrogen acid.

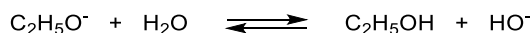
Alcoolii descompun compușii organo-magnezieni întocmai ca apa (p. 159):



Pe această reacție se bazează metoda lui Zerevitinov pentru dozarea hidrogenului activ. Iodura de metil-magneziu se prepară în soluție de eter amilic sau piridină (eterul etilic întrebuintat de obicei în acest scop are o tensiune de vapori

prea mare). Metanul degajat se dozează gazvolumetric, culegându-se într-o biuretă gradată.

Alcoxizii metalelor alcaline sunt substanțe ionice, conținând de ex. *ioni metoxil*, CH_3O^- , *etoxil*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ etc. analogi ionului hidroxil, HO^- (alături de ioni Na^+ sau K^+). Cu apa se stabilește un echilibru ionic:



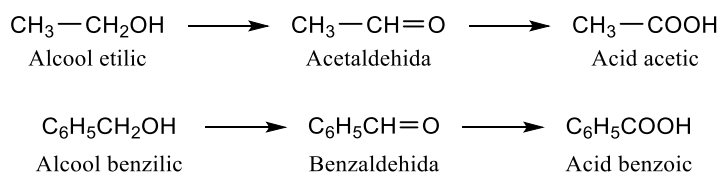
Un exces de apă deplasează echilibrul complet spre dreapta, punând în libertate, cantitativ, alcoolul. De aceea, soluțiile de alcoxizi se prepară cu alcooli anhidri.

Alcoxizii de aluminiu conțin legături O—Al covalente și, în consecință, pot fi distilați în vid. Apa îi hidrolizează ireversibil, cu formare de $\text{Al}(\text{OH})_3$ și alcool.

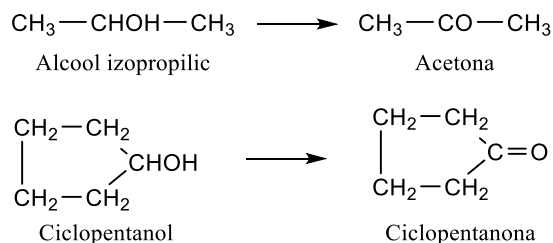
2. *Eteri. Esteri.* Alcoolii se combină între ei, în prezență de catalizatori acizi, eliminând apă și dau *eteri*. De asemenea, reacționează cu acizi minerali sau organici, tot prin eliminare de apă, și trec în *esteri*. Despre formarea și proprietățile acestor combinații, vezi capitolele respective.

3. O reacție importantă a alcoolilor este *eliminarea de apă*, prin care se formează alchene (v. p. 247).

4. a. Prin *oxidare*, alcoolii primari se transformă în aldehide și, dacă oxidarea este energetică, în acizi:



Alcoolii secundari reacționează în mod asemănător dând cetone:

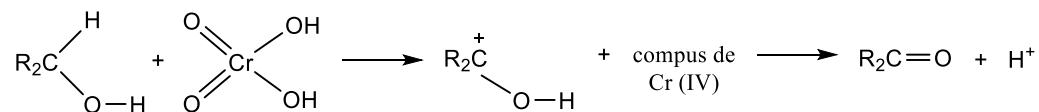


Alcoolii terțiari sunt stabili față de oxidare sau, dacă aceasta este foarte energetică, ea rupe legături C—C și dă naștere la molecule cu un număr mai mic de atomi de carbon decât molecula primitivă.

Oxidarea servește și în scopuri analitice, la identificarea alcoolilor primari, secundari și terțiari. Agentul oxidant cel mai potrivit pentru alcoolii primari și secundari este dicromatul de potasiu, în soluție acidulată cu acid sulfuric. Permanganatul de potasiu, mai energetic, oxidează alcoolii primari până la acizi și poate rupe catena cetonei formate din alcoolii secundari.

Mecanismul oxidării alcoolilor cu acid cromic. Din faptul că alcoolul izopropilic deuterat, $\text{DC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, se oxidează mai încet decât alcoolul izopropilic normal, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, rezultă că, în stadiul determinant de viteză al oxidării, se rupe legătura C—H (respectiv C—D) a alcoolului (după F.H. Westheimer, 1943).

Explicația cea mai plauzibilă este că, în reacția determinantă de viteză are loc transferul unui ion de hidrură (H^-) de la alcool la agentul oxidant și totodată se elimină și un proton (J. Rotek, 1958):



b. Transformarea alcoolilor în aldehyde, respectiv cetone, se poate efectua și prin cataliză heterogenă, conducând vaporii lor la 280–300°, peste cupru metallic fin divizat (obținut din oxid prin reducere):

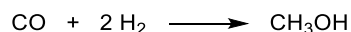


Este dovedit că *reacțiile de dehidrogenare* de acest tip sunt reacții de echilibru. După condensarea amestecului de reacție, se separă aldehida sau cetona formată, iar alcoolul netransformat se introduce din nou la dehidrogenare. Producții de reacție sunt, în acest caz, compusul carbonilic și hidrogen. O altă posibilitate este să se lucreze în prezență de aer pentru a deplasa echilibrul spre dreapta, când rezultă, alături de compusul carbonilic, apă. Rolul oxigenului este în acest caz numai acela de acceptor pentru hidrogenul eliminat sub acțiunea catalizatorului (H. Wieland, 1912).

Astfel, tratând etanol, în absența aerului, cu negru de paladiu, un catalizator tipic de *hidrogenare*, se formează mici cantități de aldehydă, dar reacția se oprește la un stadiu puțin avansat, din cauza reversibilității ei. În prezența unor substanțe cum sunt chinona, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, sau colorantul albastru-metilen, care nu sunt oxidanți pentru alcool (în absența paladiului), dar care sunt acceptori pentru hidrogen, formarea de aldehydă purcede până la consumarea acceptorilor. În aceste reacții, chinona se transformă în hidrochinonă, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, iar albastru-metilen într-un derivat hidrogenat incolor (leuco-derivat).

Reprezentanți mai importanți ai clasei. Metanolul, *alcoolul metilic*, CH_3OH (v. constantele din tabela, p. 326) se obține, în industrie, pe două căi: ca subprodus la distilarea uscată a lemnului și prin sinteză. Producții distilării uscate a lemnului sunt: cărbunele de lemn, un gaz combustibil (CO_2 56%, CO 34%, CH_4 8%, C_2H_4 2%), gudroane (bogate în fenoli superiori) și un lichid apos, numit „oțet de lemn” sau „acid pirolignos”, care conține *acid acetic* (cca. 10%, alături de câțiva acizi superiori), *acetonă* (0,5%), cetone superioare și *metanol* (1 - 2%). Prin distilare se izolează întâi amestecul de acetonă și metanol, numit „spirt de lemn”, iar acești doi produși se separă prin distilare în aparate cu coloane.

Sinteza alcoolului metilic (A. Mittasch, 1913) pornește de la „gaz de sinteză”:

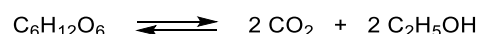


Materia primă este deci aceeași ca la fabricarea benzinei sintetice (p. 223) condițiile de lucru sunt însă altele: se lucrează la 350° și 250 at, iar catalizatorul întrebuințat este un amestec de oxid de zinc și oxid de crom, cu mici adaosuri de alți oxizi, cum este oxidul de mangan, care îi măresc activitatea („promotori”, „activatori”). Aparatura acestei importante sinteze este aproape identică celei folosite în sinteza amoniacului.

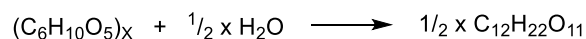
Metanolul servește ca materie primă la fabricarea formaldehidei, a clorurii și a sulfatului de metil, în industria coloranților și a intermediarilor, de ex. a dimetilanilinei. Se întrebuințează, de asemenea, ca dizolvant și agent pentru denaturarea alcoolului etilic.

Chiar în doze mici, alcoolul metilic este toxic.

Etanolul, alcoolul etilic, C_2H_5OH , se fabrică, în mari cantități, prin fermentația zaharurilor cu ajutorul ciupercilor microscopice din drojdia de bere (*Saccharomyces cerevisiae*) și de pe fructele dulci. Reacția care are loc la fermentația unui zahar, de ex. a glucozei, decurge după ecuația globală (Gay Lussac):



Mecanismul mai complicat al acestei transformări va fi descris în vol. II, cap. „Hidrați de carbon”. Ca materii prime se folosesc, pe de o parte, fructele dulci și melasa, un deșeu de la fabricarea zahărului de sfeclă, care conțin zaharuri în stare liberă, pe de altă parte cartofi sau cereale bogate în amidon. Acestea nu pot fi fermentate direct, ci amidonul, care este o polizaharidă, trebuie mai întâi transformat în maltoză, o dizaharidă fermentabilă:



Reacția aceasta de hidroliză (zaharificarea amidonului) se produce sub acțiunea unei enzime, *amilaza* sau *diastaza*, care se găsește în bobul de orz încolțit (malț). Amidonul, respectiv cerealele sau cartofii, se amestecă cu apă de 60°, pînă se formează o cocă, apoi se adaugă, boabe de orz încolțit, sfărâmate. Amidonul se hidrolizează în scurt timp, dizolvându-se în apă. După răcire se adaugă drojdie de bere, care produce fermentația alcoolică.

Produsul fermentației, un lichid cu 12–18% alcool, se supune distilării. Se obține alcool brut, a cărui concentrație depinde de eficacitatea aparatelor întrebuințate: aparatele moderne cu deflegmatoare dau, de la prima distilare, un alcool de 94–95%, care poate servi ca atare pentru unele scopuri. Pentru altele trebuie redistilat („rectificat”), în scopul de a îndepărta toate produsele secundare. Printre acestea se numără: mici cantități de acetaldehidă, un amestec de alcooli mai înalți, numit *fuzel*, și puțină glicerină. Acetaldehida și glicerina sunt produși normali ai fermentației și provin din zaharuri; fuzelul ia naștere prin acțiunea drojdiei de bere asupra proteinelor din fructele sau cerealele inițiale (v. vol. II).

În afară de metoda biologică de mai sus, etanolul poate fi obținut și prin metode chimice: una dintre ele pornește de la etenă (v. p. 442), iar alta constă în hidrogenarea catalitică a acetaldehidei care, la rândul ei, se fabrică din acetilenă (p. 287 și 443).

Prin distilarea simplă a unui amestec de alcool și apă, nu se poate obține alcool pur, ci se atinge cel mult o concentrație de 95,57 % alcool și 4,43 % apă. Cauza este că acest amestec, numit *amestec azeotropic*, are un punct de fierbere (78,15°) mai scăzut decât al alcoolului pur (78,32°, ambele la 760 mm) și decât al apei, și prin urmare distilă mai întâi. Amestecurile azeotropice nu sunt combinații chimice. Compoziția lor variază cu presiunea.

Pentru a obține alcool pur sau *alcool absolut*, se tratează amestecul azeotropic cu substanțe care se combină chimic cu apa, cum este oxidul de calciu și apoi se distilă. O metodă elegantă pentru prepararea alcoolului absolut, pe scară industrială, se folosește tocmai de proprietățile amestecurilor azeotropice, și anume se distilă un amestec ternar de

alcool, apă și benzen. Mai întâi distilă toate trei substanțele la $64,35^\circ$, până s-a îndepărtat toată apa, apoi distilă un amestec de benzen și alcool la $68,25^\circ$, până se elimină tot benzenul. În vasul de distilare rămâne alcool curat. Spre deosebire de alcoolul de 95 %, alcoolul absolut se amestecă cu benzina (din petrol) în orice proporție. În unele țări se întrebuințează asemenea amestecuri drept combustibil lichid pentru motoare cu explozie.

Punctele de fierbere și de topire ale etanolului au fost menționate în tabela de la p. 326. Densitatea, d_4^{20} , a alcoolului pur este 0,7893. Concentrația alcoolului în amestec cu apa se determină prin măsurarea densității acestor amestecuri, cu areometre speciale, numite *alcoholmetre*, gradate direct în % de volum sau de greutate, de alcool. În aceste determinări trebuie să se țină seama de faptul că densitatea amestecurilor de alcool și apă nu este o proprietate aditivă, cum este de ex. densitatea amestecului a două hidrocarburi saturate, unde ea variază liniar cu concentrația. În practică se folosesc tabele cu densitățile diferitelor amestecuri de alcool și apă, determinate experimental. Lipsa de aditivitate se datorește faptului că, la amestecarea alcoolului cu apă, se produce o contracție de volum. La 20° , cea mai mare contracție se produce la amestecarea a 52 vol. alcool cu 48 vol. apă: rezultă 96,3 vol. de amestec. Fără îndoială, cauza contracției este formarea de legături de hidrogen între alcool și apă.

Etanolul are întrebuințări multiple: ca dizolvant în multe industrii, de ex. a nitrocelulozei, a lacurilor, în industria farmaceutică și în parfumerie, ca materie primă pentru numeroase produse ca, de ex., eterul, clorura și sulfatul de etil, esterii multor acizi organici, cloralul, fulminatul de mercur etc. Întrebuințarea etanolului drept combustibil a fost menționată mai sus. Cele mai mari cantități de etanol servesc însă în alimentația omului. În mici cantități alcoolul este un stupefiant, în cantități mai mari este toxic.

Propanolul-1, alcoolul propilic normal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, (v. constantele fizice p. 446) se izolează din reziduul de distilare al etanolului de fermentație.

Propanolul-2, alcoolul izopropilic, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, se fabrică în mari cantități din propena gazelor de cracare, prin hidratare cu acid sulfuric (p. 442). Înlocuiește uneori etanolul ca dizolvant. Servește ca materie primă pentru fabricarea acetonei.

Dintre cei patru *butanoli* izomeri posibili (v. p. 446), cei mai importanți sunt:

Butanolul-1, alcoolul butilic normal primar, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, se obține prin fermentarea amidonului sau a unor materiale conținând amidon, cu *Bacterium acetobutylicum*; se obține un amestec compus din: alcool butilic 60%, acetonă 30% și etanol 10%. O metodă industrială sintetică se bazează pe hidrogenarea catalitică a aldehidei crotonice (v. „Aldehyde nesaturate”), o alta pe așa-numita „sinteză oxo” (v. p. 670). Alcoolul butilic normal și acetatul său sunt mult utilizați ca dizolvanți pentru lacuri de nitroceluloză.

Butanolul-2, alcoolul butilic normal secundar, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$, se obține prin hidratarea 2-butenei, din gazele de rafinare (p. 442), cu acid sulfuric. La fel se prepară și *alcoolul butilic terțiar*, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

2-Metilpropanolul-1 sau alcoolul izobutilic, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, este o componentă a fuzelului; se obține și pe cale sintetică, printr-o modificare a sintezei alcoolului metilic din gaz de sinteză

($\text{CO} + 2\text{H}_a$), descrisă mai sus, și anume prin adăugarea unei substanțe alcaline în catalizator. Se obține un amestec de alcooli, a cărui componentă principală este alcoolul izobutylic, și în care se mai găsește un *alcool izohexilic*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

Sunt opt *pentanoli* izomeri posibili (v. formulele și constantele fizice în tabela, p. 446), dintre care mai importanți sunt:

2-Metilbutanolul-4 sau *alcoolul izoamilic de fermentație* este, alături de 2-metilbutanolul-1 sau *alcoolul amilic optic activ* (dextrogir), componenta principală a fuzelului, din care se izolează prin distilare. Servește, sub formă de acetat, ca dizolvant pentru lacuri. Un amestec de pentanoli se fabrică pe scară mare pornindu-se de la amestecul de *n*-pentan și izopentan izolat din petrol, care se clorurează și apoi se hidrolizează. Servește sub numele de „pentasol”, ca dizolvant.

2-Metilbutanolul-2 sau *alcoolul amilic terțiar*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ numit și „hidrat de amilenă”, se obține din alcoolul izoamilic al fuzelului, care prin deshidratare trece, după cum s-a arătat (p. 248), într-un amestec de trimetilenă și de izopropilenă. Prin tratarea acestui amestec, la temperatură joasă, cu acid sulfuric diluat, se produce adiția apei la prima dintre aceste alchene, în modul arătat la p. 442 și se obține hidratul de amilenă. (Deshidratarea acestei substanțe din urmă duce la trimetilenă, „amilenă”, pură.)

Ciclohexanolul se fabrică prin hidrogenarea catalitică a fenolului sau prin oxidarea cu aer a ciclohexanului, iar *ciclopentanolul* prin hidrogenarea ciclopentanonei (p. 232).

Alcooli nesaturați. *Alcoolul alilic*, 3-propen-1-ol, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (p. f. 96°), se obține din clorura de alil (p. 456) prin hidroliză, în cursul sintezei industriale a glicerinei. Se poate prepara în laborator din glicerină, prin distilare cu acid formic. Esterii alcoolului alilic se utilizează ca monomeri pentru obținerea de compuși macromoleculari.

Alcoolul propargilic, 3-propin-1-ol, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (p. f. 114°), se obține, alături de 1,4-butin-diol, prin condensarea acetilenei cu formaldehidă (v. p. 291). Arată atât reacțiile grupei alcoolice cât și pe acelea ale legăturii triple. Atomul de hidrogen acetilenic poate fi înlocuit prin metale, de ex. prin cupru și argint, cu care formează combinații explozive.

Printre *alcooli aromatici* vom menționa *alcoolul benzilic*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, un lichid cu p. f. 206° , care se găsește în natură, în stare liberă, în uleiul de iasomie, amestecat cu alte substanțe. Se obține sintetic din clorura de benzil (p. 421), prin hidroliză cu apă caldă sau cu carbonat de sodiu, sau din benzaldehidă prin reacția Cannizzaro (v. „Aldehyde și cetone”). Are un miros slab aromatic și dă reacțiile normale ale alcoolilor primari.

Difenilmetanolul, *difenilcarbinolul* sau *benzhidrolul*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, cristale, cu p. t. 68° , se obține din difenilmetan, prin bromurare (care duce la difenilbrommetan) și hidroliză. Se mai poate prepara prin reducerea cetonei corespunzătoare, benzofenona, cu amalgam de sodiu sau catalitic. De asemenea se poate obține prin aplicarea altor metode generale, de ex. prin combinarea

bromurii de fenil-magneziu cu esterul acidului formic (HCOOC_2H_5), sau prin combinarea aceluiași derivat magnezian cu benzaldehidă (v. p. 445).

În benzhidrol, grupa OH se bucură de o mare mobilitate. Ea se înlocuiește ușor cu brom, la tratare cu acid bromhidric, iar la distilare se elimină apă spontan și se formează eterul benzhidrolului.

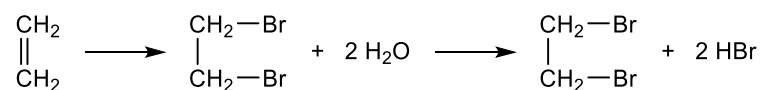
Trifenilmetanolul, trifenilcarbinolul, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$, cristale cu p. t. 163° , se obține prin hidroliza trifenilclormetanului cu apă caldă sau prin reacția dintre benzofenonă, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, și bromura de fenil-magneziu. Mobilitatea grupei OH este aici și mai mare decât în alcoolii aromatici numiți mai sus, de aceea alcoolul acesta se eterifică prin simplă încălzire cu alți alcooli, cum este metanolul, cu care dă eterul metilic: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$. Acest eter, pe de altă parte, se hidrolizează ușor cu acizii. Trifenilcarbinolul dă cu acizii minerali concentrați combinații colorate, ionizate (v. p. 395).

Alcoolul feniletic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, p. f. 219° , este o componentă a uleiului de trandafiri și are mirosul acestor flori. Se prepară sintetic din bromură de fenil-magneziu și oxid de etilenă (v. p. 518). Servește în parfumerie.

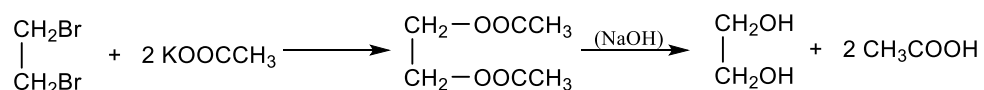
2. ALCOOLI DI- ȘI POLIHIDROXILICI (DIOLI ȘI POLIOLI)

Alcoolii care conțin în moleculă două grupe hidroxil se numesc *dioli* sau *glicoli*. Se disting α -, β -, γ -glicoli etc., după cum cele două grupe hidroxil sunt situate în pozițiile 1,2, 1,3 sau 1,4. Unele dintre metodele de preparare ale alcoolilor polihidroxilici sunt analoage cu ale alcoolilor monohidroxilici, altele sunt însă specifice acestor combinații.

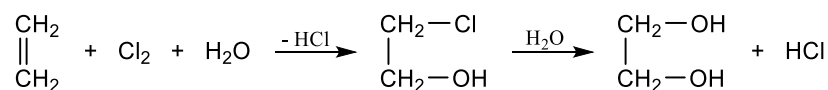
1. Prin *hidroliza compuşilor polihalogenați*, cu atomii de halogen legați de atomi de carbon diferiți, se obțin alcooli polihidroxilici. Astfel, din dibrometan, preparat din etenă și brom, se obține, prin hidroliză în mediu alcalin, cel mai simplu α -glicol, *glicolul* (Wurtz, 1859):



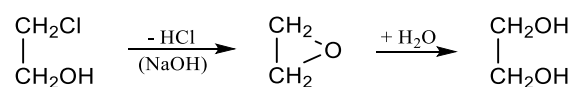
O dificultate întâmpinată la efectuarea acestei reacții este insolubilitatea compuşilor dihalogenați în apă, ceea ce întârzie mult reacția. Pentru a o ocoli, se transformă compusul dihalogenat într-un diacetat, prin încălzire cu o soluție de acetat de potasiu în acid acetic; diacetatul se hidrolizează apoi în soluție alcalină:



2. *Hidroliza halohidrinelor.* Prin adăugarea clorului în soluție apoasă la dubla legătură alchenică se obțin, după cum s-a mai spus (p. 423), *clorhidrine*. Din etenă se formează etilenclorhidrină, care se hidrolizează ușor, dând glicol:

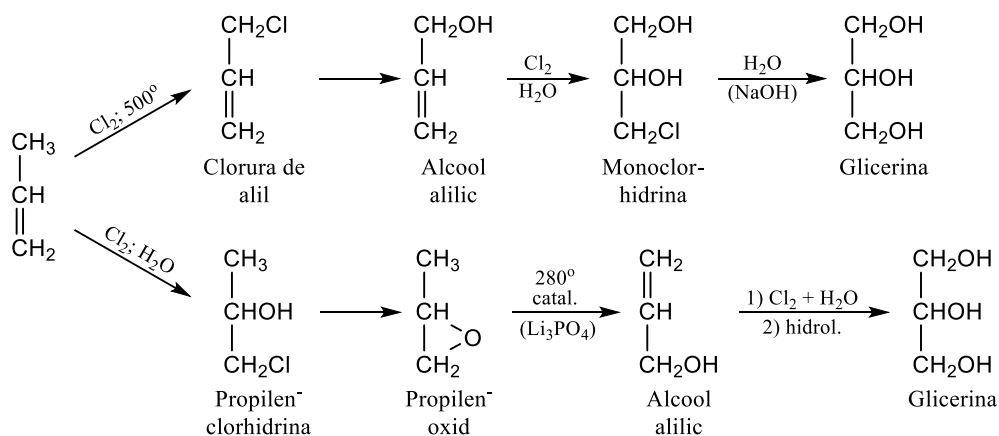


Transformarea clorhidrinelor în glicoli se poate realiza și pe o altă cale, prezentând unele avantaje practice: prin tratarea lor cu baze se obțin *etilenoxizii* sau *epoxizii*, care pot fi considerați ca eteri ciclici, foarte reactivi, ai glicolilor. Încălziți cu apă și catalizatori acizi, etilenoxizii dau glicoli:



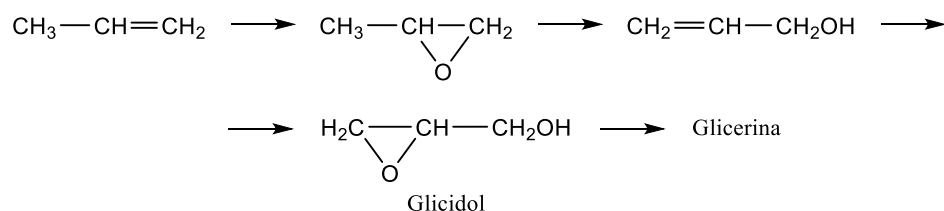
Cu ajutorul acestor reacții se obține industrial glicolul.

Sinteze industriale ale glicerinei. Pornind de la propenă izolată din gazele de cracare, se obține industrial glicerina pe mai multe căi, rezumate în formulele :



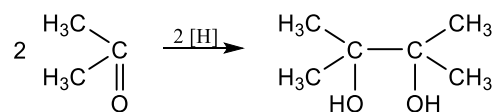
3. *Oxidarea dublei legături a alchenelor simple*, cu permanganat de potasiu în soluție alcalină și cu alți oxidanți (p. 254), este o reacție generală prin care se sintetizează α -glicoli.

O sinteză industrială a glicerinei, ce nu utilizează clor se bazează pe reacții de epoxidare (v. p. 377):

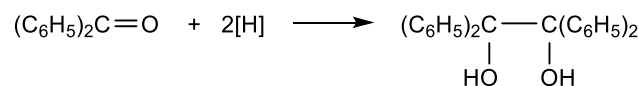


4. *Condensarea pinacolică. a.* Glicoli diterțari se obțin printr-o reacție de reducere incompletă, însoțită de condensare, a cetonelor. Se pot utiliza diverși agenți reducători, de ex. magneziu amalgamat, aluminiu amalgamat, zinc sau sodiu. Din acetonă se obține astfel un glicol diterțar,

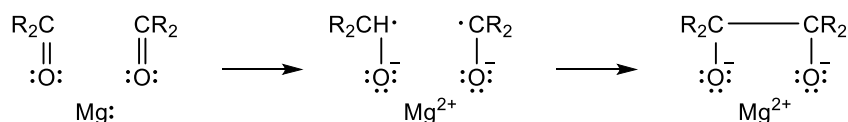
pinacolul (R. Fittig, 1859). Reacția poate fi formulată simplificat astfel:



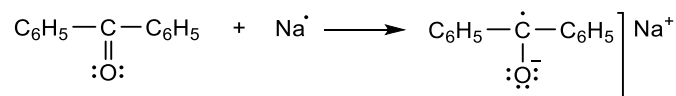
În mod asemănător se formează din benzofenonă (difenilcetonă), *benzpinacolul*:



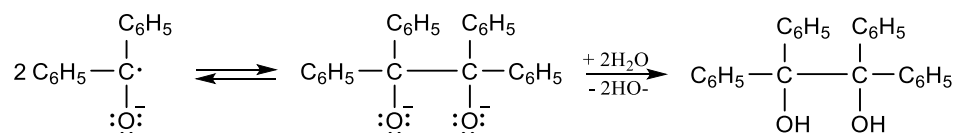
Ca în toate reducerile prin metale (v. p. 214) și în această reacție are loc un transfer de electroni. Intermediar se formează *un radical-ion*, care se dimerizează (și apoi se hidrolizează):



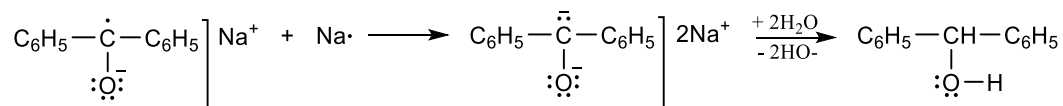
b. Metal-cetili. Radicali-ioni de tipul formulat mai sus au fost izolați, sub formă de săruri de sodiu, prin tratarea cetoneilor aromatice, cum este benzofenona, cu sodiu metalic. Se obține un compus colorat albastru, solubil în eter, numit un „metal-cetil“ (W. Schlenk, 1911):



Metal-cetili au caracter de radicali liberi și sunt stabiliizați prin conjugare; soluțiile lor sunt paramagnetice și sensibile la oxigen (care formează cu sodiul Na_2O_2). Ca și în cazul altor radicali de acest tip, radicalul metal-cetil este în echilibru cu dimerul său; tratat cu apă sau alți donori de protoni trece în benzpinacol:

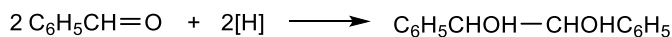


Dacă se tratează benzofenonă cu doi echivalenți de sodiu metalic, se obține un compus disodat, neradicalic, de culoare roșie, care trece prin extragere de protoni din apă în difenilmetanol:

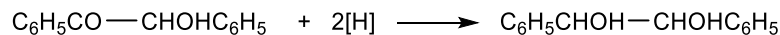


Se poate admite, cu mare probabilitate, că și reducerile celorlalte cetone, cu metale, în prezență de dizolvanți donori de protoni, decurg după un mecanism similar.

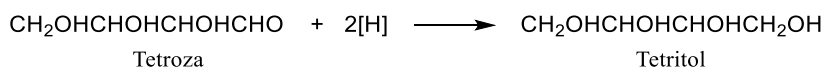
c. Aldehydele alifatiche nu formează prin hidrogenare glicoli, ci numai alcooli primari; cele aromatice însă și cele α,β -nesaturate dau, cel mai bine sub acțiunea unui aliaj (cuplu) zinc-cupru, glicoli disecundari. Așa de ex. din benzaldehidă se obține *hidrobenzoina*:



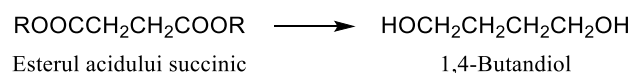
5. Hidroxi-aldehydele și hidroxi-cetonele pot fi reduse până la dioli. Astfel o hidroxi-cetonă aromatică, *benzoina*, dă prin reducere hidrobenzoina:



O clasă importantă de hidroxi-aldehyde și hidroxi-cetone sunt monozaharidele. Prin reducerea lor se obțin polioli (v. vol. II „Monozaharide”)



6. Metodele pentru obținerea alcoolilor din esterii acizilor carboxilici, descrise înainte (p. 444), se pot aplica și la esterii acizilor dicarboxilici, obținându-se dioli, cu hidroxilii mai depărtați, de ex.:



Din esterul acidului adipic se obține, în mod asemănător, 1,6-hexandiolul.

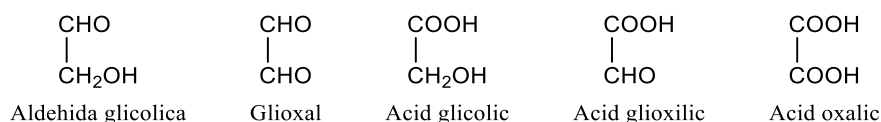
Proprietăți fizice. Odată cu intrarea celei de-a doua grupe hidroxil în moleculă, dispare mirosul de alcool caracteristic al alcoolilor monohidroxilici și apare gustul dulce (pronunțat mai ales la glicerină și la polioli).

Glicolul este un lichid cu p. f. 197,5°. Alcoolul etilic, care are tot doi atomi de carbon în moleculă, fierbe la 78°. Introducerea celui de-al doilea hidroxil provoacă deci o urcare a punctului de fierbere cu 120°, ceea ce denotă o asociație moleculară înaintată. Glicerina fierbe pe la 290°, descompunându-se; de aceea nu poate fi distilată decât în vid (p. f. 170°/12 mm).

Diolii și triolii inferiori se amestecă cu apa în orice proporție, sunt ușor solubili în alcool, insolubili în eter și în hidrocarburi. La diolii cu un număr mare de atomi de carbon în moleculă, solubilitatea în eter este mai mare, cea în apă mai mică. Polioli sunt substanțe cristalizate, ușor solubile în apă, greu în eter.

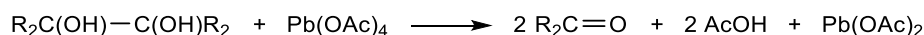
Proprietăți chimice. 1. Grupele hidroxil din dioli și polioli pot reacționa fie independent, fie împreună. De aceea se obțin uneori amestecuri de produși. Așa de ex., de la glicolul simplu se pot obține: un monoeter, $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, și un dieter, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, un glicolat monosodic și un glicolat disodic etc.

2. a. *Oxidarea glicolilor* duce rareori la produși unitari, căci, afară de faptul că ambele grupe alcoolice pot trece în aldehydele respective, reacția poate continua (la glicolii primari) până la acid. Prin oxidarea glicolului se pot forma următoarele substanțe:

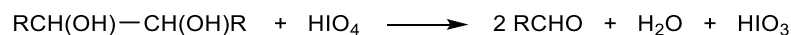


Din cauza aceasta, este uneori greu a conduce reacția în așa mod încât să se obțină numai unul din produși. Prin oxidarea triolilor, tetrolilor, pentolilor și hexolilor se formează monoza-haridele corespunzătoare (v. vol. II), alături de alte substanțe.

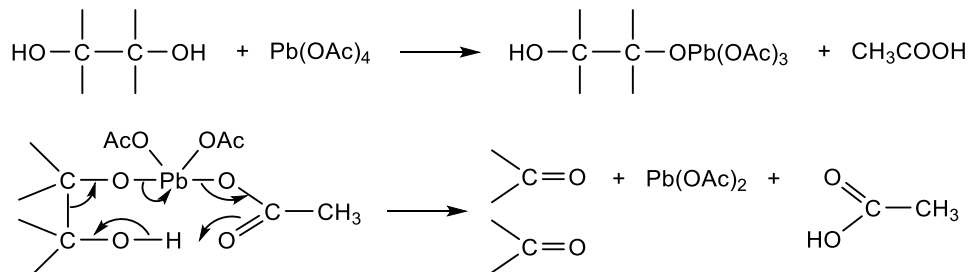
b. Prin oxidarea 1,2-diolilor, în anumite condiții, se rupe catena de carbon, obținându-se aldehide sau cetone. Sunt doi reactivi cu ajutorul cărora se pot realiza asemenea ruperi oxidative, în condiții deosebit de blânde. Unul este *tetraacetatul de plumb* (R. Criegee, 1931) ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$):



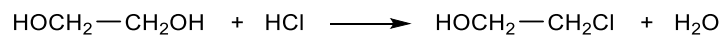
Celălalt reactiv specific al oxidării 1,2-diolilor este *acidul periodic* (L. Malaprade, 1928):



Reacția de oxidare a glicolilor cu tetraacetat de plumb decurge (după Criegee) prin intermediul unui glicolat de plumb, care se descompune printr-un mecanism concertat intramolecular ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$):

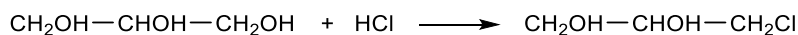


3. Prin tratare cu acid clorhidric gazos, la cald, se înlocuiește una din grupele hidroxil ale glicolului și se obține *etilenclorhidrina*:

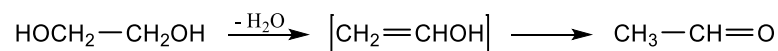


Reacția aceasta este inversa reacției de formare a glicolului, descrisă mai sus. Înlocuirea celui de al doilea hidroxil reușește numai cu agenți energici de felul PCl_3 .

Prin tratarea glicerinei cu acid clorhidric, în soluție apoasă, se obține *α -monoclorhidrina glicerinei*:

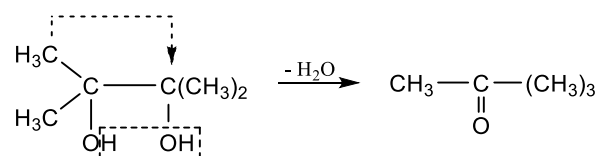


4. *Eliminarea apei din glicoli* se produce ușor, cu aceiași agenți ca la alcoolii monohidroxilici (acid sulfuric, clorură de zinc sau catalitic). În locul alcoolilor nesaturați, care ar trebui să se formeze, se obțin însă aldehyde sau cetone. Astfel, prin deshidratarea glicolului simplu se obține, în loc de alcool vinilic, acetaldehidă:

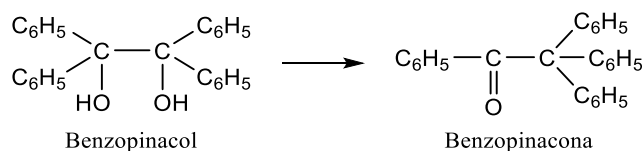


Aldehida provine, fără îndoială, din alcoolul vinilic (care nu poate exista în stare liberă), prin migrarea unui atom de hidrogen de la oxigen la carbon și prin deplasarea dublei legături.

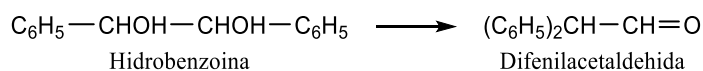
Neașteptat este modul în care se produce eliminarea apei din glicolii 1,2-diterțiari, de felul pinacolului. În cataliză heterogenă, peste Al_2O_3 , se obține dimetilbutadienă (v. p. 294). Produsul obișnuit al reacției, la încălzire slabă cu acid sulfuric concentrat rece sau clorhidric diluat cald, este însă o cetonă, *terț*-butil-metil-cetona sau *pinacolona* :



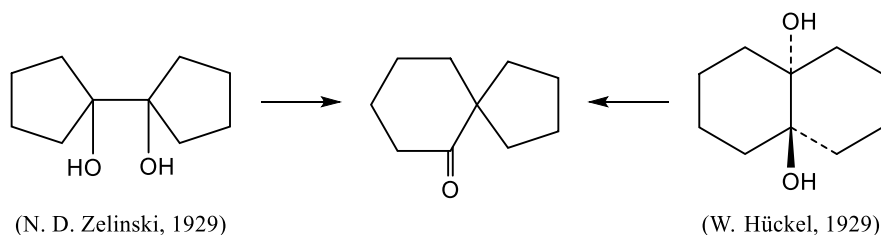
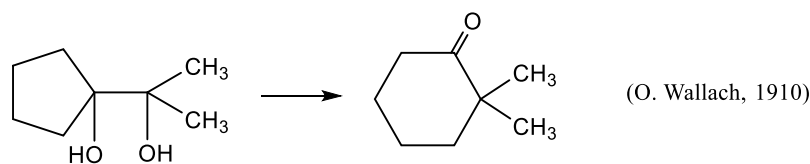
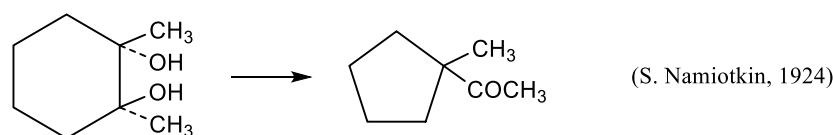
După cum se vede, în această reacție, unul din radicalii metil își schimbă locul pe care îl ocupă în moleculă, *migrează*. Se produce o *transpoziție intramoleculară*, numită *transpoziția pinacolică*. Reacția este generală și, într-o mare măsură, independentă de natura radicalului care migrează, după cum se vede din următoarele exemple:



1,2-Glicolii disecundari aromatici dau, la deshidratare cu acizi minerali diluați, aldehyde :



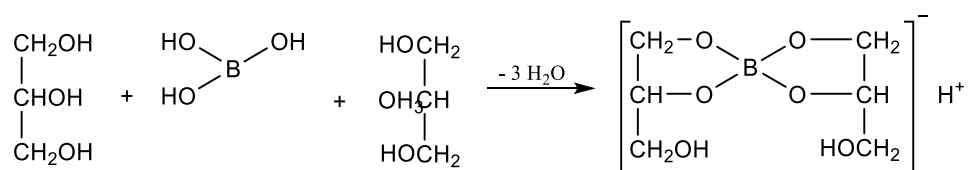
La unii 1,2-glicoli din seria cicloalcanilor au fost observate, la deshidratare, curioase transformări ale inelelor:



Ușurința cu care se produc aceste reacții dovedește că, în aceste cazuri, transpoziția este mecanismul „normal” al reacției (v. „Transpoziții moleculare”).

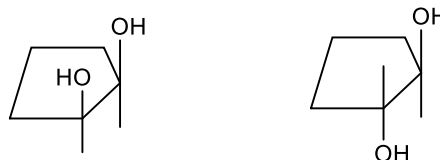
5. Alcoolii polihidroxicli cu hidroxili în poziția α (în special cei cu trei sau mai mulți hidroxili) formează combinații metalice (alcoolați) cu hidroxizii metalelor grele cum sunt cuprul și plumbul.

O altă reacție caracteristică a acestor polioli este combinarea lor cu acidul boric, chiar în soluție diluată, și formarea unui complex care are proprietăți acide puternice. Dacă se adaugă de ex. glicerină, care este neutră, într-o soluție de acid boric, care este un acid slab, soluția capătă proprietăți puternic acide, ceea ce se poate constata prin măsurarea conductibilității electrice. Glicerina reacționează cu acidul boric dând acidul glicerin-boric:



După cum se vede, reacția este o esterificare a glicolului cu acidul boric, dar totodată se formează o a patra legătură B—O (coordinativă), datorită căreia se completează sextetul borului până la octet. Anionul complex este un spiran compus din două cicluri de câte cinci atomi, iar atomul de bor central are structură tetraedrică. În anumite cazuri, complexii de acest fel au putut fi scindați în enantiomeri (p. 36).

Formarea combinațiilor complexe cu acidul boric constituie o metodă practică pentru a stabili configurația unora dintre glicolii stereoisomeri. Așa de exemplu, dintre cei doi 1,2-ciclo-pentandiooli numai izomerul *cis*, cu cei doi



hidroxili de aceeași parte a ciclului, mărește conductibilitatea acidului boric, căci numai el poate forma cu acest acid un ion complex ciclic (Boesecken).

Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Glicolul* (etilenglicolul) se prepară industrial prin metoda arătată mai sus, care pornește de la etena din gazele de la cracarea petrolului. Glicolul servește pentru multe din scopurile la care se întrebuițează glicerina, de ex. ca anticongelant în apa radiatoarelor de automobil.

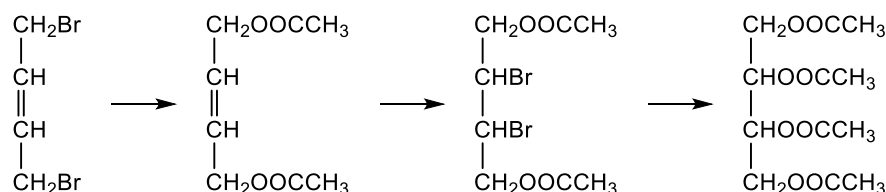
Glicerina a fost descoperită de Scheele, la 1780, în apele reziduale de la saponificarea grăsimilor (v. acolo). Prin această metodă se obține și astăzi, pe scară mare. O altă metodă de fabricare se bazează pe fermentația glucozei cu microorganismele din drojdia de bere, în prezența sulfitului de sodiu (vol. II „Fermentația alcoolică”). Despre procedeele moderne de sinteză, pornind de la propena din gazele de petrol, s-a vorbit mai sus (p. 456).

Glicerina cristalizează greu. Păstrată mai multă vreme la o temperatură sub 0°, formează cristale cu p. t. 20°.

Glicerina se utilizează în industria explozivilor, în farmacie și în cosmetică, în industria pielăriei și pentru fabricarea de mase plastice. Glicerina este higroscopică; ea absoarbe vapori de apă din atmosferă pînă la stabilirea unui echilibru.

Tetritolul, cu formula $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$, conține doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică (același caz ca la acidul tartric, v. p. 32) și prin urmare poate apărea într-o formă dextrogiră, una levogiră și una inactivă, *mezo-eritritolul*. Importanța acestor substanțe rezidă în faptul că ele se formează din monozaharidele cu patru atomi de carbon (tetroze), prin reducere. Eritritolul optic inactiv se găsește în lichenii din genul *roccella*, sub forma unui ester (cu acid lecanoric, v. vol. II) numit *eritrină*.

Eritritolul inactiv a fost sintetizat pornindu-se de la butadienă, care se transformă în 1,4-dibrombutenă-2, prin adiție de brom. Prin tratarea acesteia cu acetat de argint se obține diesterul butendiolului-1,4 care, printr-o nouă adiție de brom și repetarea tratării cu acetat de argint, trece în tetraacetatul mezo-eritritolului.



Din acesta se obține, prin hidroliză, eritritolul liber.

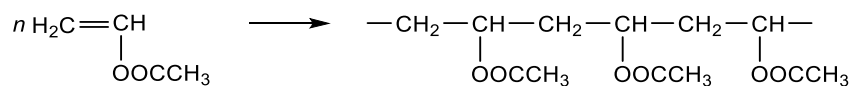
Pentitolii, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$, se obțin din pentoze prin reducere și conțin în moleculă trei atomi de carbon asimetrici, din care doi cu structură identică (același caz ca la acidul

trihidroxioglutaric, p. 34). În consecință, teoria prevede existența a doi enantiomeri și a doi izomeri inactivi. Primii doi sunt D- și L-*arabitolii* și se obțin prin reducerea arabinozei; cele două forme inactive se numesc *xilitol* și *ribitol*.

Hexitolii, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, conțin patru atomi asimetrici formând două perechi cu structură identică. În acest caz, teoria prevede existența a zece stereoizomeri. Toți sunt cunoscuți și se prepară din hexoze, prin reducere. Unii dintre ei, și anume D-*manitolul*, D-*sorbitolul*, D-*iditolul* și *dulcitolul* (inactiv), se găsesc în stare liberă, în fructe sau în sucuri de plante. (Acești poliooli vor fi descriși în vol. II, cap. „Monozaharide“.)

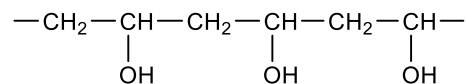
Toți acești alcooli tetra-, penta- și hexahidroxilici sunt solizi, frumos cristalizați, solubili în apă și au gust dulce.

O deosebită însemnătate au dobândit *poliolii macromoleculari* și esterii lor, cum este de ex. *poliacetatul de vinii*, care se obține prin polimerizarea acetatului de vinil (v. p. 256):



După scopurile cărora sunt destinați, producții industriale au greutatea moleculară medii de 3000—100000. Poliacetatul de vinil se înmoaie la temperatură mai joasă (30—40°; se topește la 70—80°) decât polistirenul și rășinile policlorvinilice; de aceea nu se întrebuintează la fabricarea de obiecte presate, dar este o excelentă materie primă pentru lacuri, emailuri și sticlă de siguranță (triplex).

Prin hidroliză poliacetatului de vinil cu hidroxid de sodiu se elimină grupele acetyl și se obține *alcoolul polivinilic*:



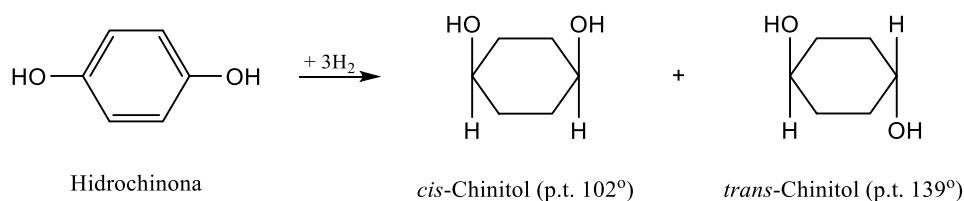
Alcoolul polivinilic, fiind un poliol, are proprietăți fizice diferite de ale poliacetatului de vinii, care este un ester. El nu este solubil, ca acesta, în dizolvanți organici, este însă solubil în apă, formând soluții cu vâscozitate înaltă, semn că este compus din macromolecule filiforme (v. p. 279). Servește pentru fabricarea de filme, remarcabile prin marea lor rezistență mecanică (curele de transmisie), în imprimerie, în locul gelatinei, ca emulgator etc.

Hidrobenzoina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, se obține prin cele două metode arătate mai sus (p. 334). Substanța aceasta conține doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică și, în consecință, poate exista în două forme optic inactive, *hidrobenzoina*, p. t. 134°, și *izo-hidrobenzoina*, p. t. 119°, întocmai ca acidul tartric (p. 23). Hidrobenzoina este forma *mezo*, inactivă, izo-hidrobenzoina este forma racemică, scindabilă în enantiomeri.

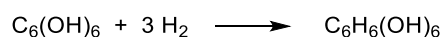
La prepararea hidrobenzoinei, prin reducerea benzaldehidei cu zinc și acid clorhidric, se obțin (alături de alcool benzilic) ambele forme stereoizomere. La reducerea benzoinei cu amalgam de sodiu se obține multă hidrobenzoină, împreună cu puțină izo-hidrobenzoină.

Dioli și poliooli ciclici. Diolii care derivă de la cicloalcani apar în forme stereoizomere, cum este, de ex., cazul la 1,4-ciclohexandiol sau *chinitol*. Amestecul celor doi stereoizomeri ai acestui

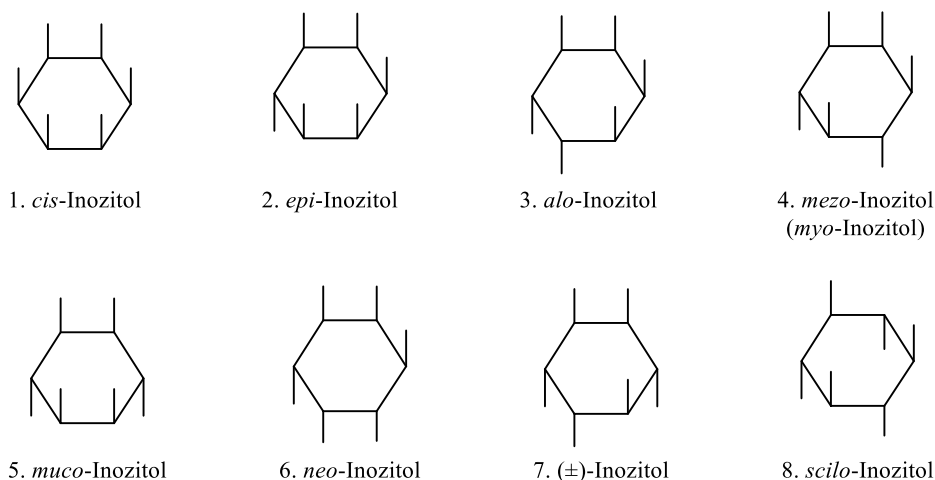
glicol se obține prin hidrogenarea catalitică a hidrochinonei:



Inozitolul, 1,2,3,4,5,6-*hexahidrox ciclohexanul*, este mult răspândit în natură. Structura sa rezultă, între altele, dintr-o sinteză, care constă în hidrogenarea catalitică a hexahidroxibenzenului:



Teoria prevede existența a 8 inozitoli izomeri *cis-trans* cu următoarele formule (linia verticală reprezintă o grupă OH).



Aceste formule sunt toate simetrice, cu excepția formulei 7, care nu are nici un element de simetrie. Moleculele acestui izomer sunt deci chirale și substanța este scindabilă în enantiomeri (v. p. 25). Ambii izomeri optici au fost găsiți în plante sub formă de eteri monometilici; prin hidroliza lor cu acid iodhidric au fost obținuți (+)-inozitolul și (–)-inozitolul.

Mezo-inozitolul (p.t. 225°) este un important produs natural. Se găsește în organismul animalelor și omului, mai ales în mușchi. De asemenea este mult răspândit în vegetale. Mezo-inozitolul este un „factor de creștere” (adică o substanță indispensabilă vieții) pentru multe microorganisme, de ex. pentru drojdia de bere (în această calitate se numește și Bios I). În plante se găsește, uneori în cantitate mare, esterul mezo-inozitolului cu trei molecule de acid fosforic, sub forma sării de calciu sau de magneziu numită *fitină*; aceasta se utilizează și ca medicament întăritor pentru convalescenți. Configurația mezo-inozitolului a fost stabilită prin oxidare, care duce la acizii zaharici și talomucici racemici (vol. II). În natură, și anume în rinichiul rechinului, în nuca de cocos și în ghindă, se mai găsește un al doilea inozitol inactiv, *scilo-inozitolul*, corespunzând formulei 8 de mai sus.

Quercitolul, pentahidroxiciclohexanul, $C_6H_7(OH)_5$, se găsește în ghindă în formă optic activă. Numărul izomerilor

sterici posibili este de 10, din care 6 sunt racemici scindabili în enantiomeri, iar 4 sunt forme *mezo*; toți sunt cunoscuți.

TRANSPOZIȚII MOLECULARE

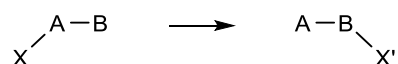
Moleculele au tendința de a-și schimba cât mai puțin structura în cursul reacțiilor chimice: în reacțiile de substituție, noul substituent intră, de obicei, în locul ocupat de substituentul care părăsește molecula, iar în reacțiile de eliminare scheletul hidrocarbonat al moleculei se regăsește neschimbat. Pe acest *principiu al schimbării minime a structurii* se bazează metoda generală chimică pentru determinarea structurii compușilor organici. Se cunosc însă, în număr destul de mare și în toate clasele de compuși organici, reacții în care principiul schimbării minime a structurii nu este respectat. Asemenea reacții se numesc *transpoziții moleculare*.

Pot avea loc transpoziții moleculare în reacții de substituție, de eliminare (ducând la alchene) și de adăție.

Se disting trei tipuri mai importante de transpoziții moleculare:

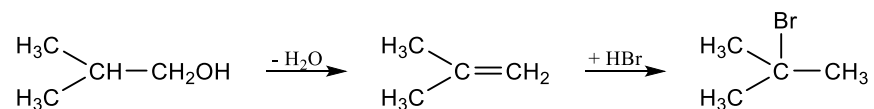
1. *Transpoziții prin migrări 1,2 (în sisteme saturate).*
2. *Transpoziții în sisteme nesaturate* (transpoziții alilice, v.p. 458; transpoziții ceto-enolice, v. vol. II).
3. *Transpoziții în sisteme aromatice* (transpoziții de la grupa funcțională la nucleu; p. 568).

Transpozițiile prin migrare 1,2 pot fi reprezentate, în cea mai generală formă, prin schema:



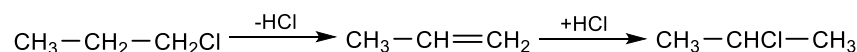
Grupa migratoare, X (hidrogen, halogen, oxigen, sulf, azot sau carbon), se deplasează de la atomul A la atomul B și eventual este înlocuită cu o altă grupă X'. În majoritatea transpozițiilor 1,2, atomul A (atomul inițial al migrării) este carbon, iar atomul B (atomul terminal al migrării) poate fi carbon, azot sau oxigen.

Teorii mai vechi. S-a încercat în trecut să se „explice” transpozițiile moleculare, în diferite moduri, prin reacții „normale” consecutive. Astfel, formarea bromurii de *tert*-butil (alături de bromură de izobutil) în reacția alcoolului izobutilic cu acid bromhidric a fost interpretată ca o eliminare de apă, urmată de o adăție de HBr (ultima având loc în conformitate cu regula lui Markovnikov):



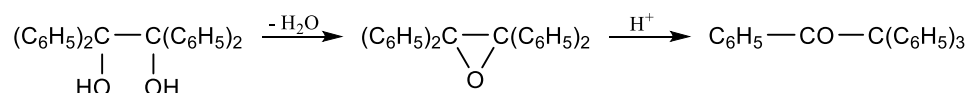
În reacțiile de acest fel se formează întotdeauna și alchene, ceea ce părea să confirme mecanismul prin eliminare și adăție. S-a arătat însă că la izomerizarea clorurii de *n*-propil, cu clorură de aluminiu (p. 239), în prezența clorurii de

deuteriu (DCI) uscată, se obține clorură de izopropil ce nu conține deuteriu (W. von E. Doering, 1949). Dacă mersul reacției ar fi:



produsul de reacție ar trebui să conțină deuteriu. Deci *hidrogenul migrează intramolecular*. Apoi, mecanismul prin eliminare și adăiere nu explică migrarea grupelor alchil.

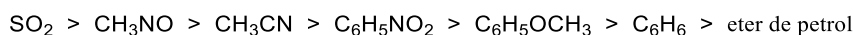
Alte teorii au încercat să explice transpozițiile moleculare (de ex. a izoborneolului în camfen) prin formarea intermediară de inele ciclopropanice. Asemenea compuși ciclopropanici au fost obținuți prin sinteze independente și s-a constatat că ei nu se transformă în produsul final, când sunt supuși aceluiași tratament (tratate cu H_2SO_4) ca materia primă obișnuită a reacției (v. Triciclenul, vol. II). S-a propus, de asemenea, apariția unor epoxizi ca intermediari în transpoziția pinacolice:



Deși se formează epoxizi ca produși de reacție în unele transpoziții pinacolice și se știe că epoxizii se transpun sub acțiunea acizilor la fel ca glicolii, este foarte probabil că epoxizii nu sunt intermediarii normali ai reacției. Benzpinacolul se transpune numai în parte prin intermediul unui epoxid în modul formulat mai sus, iar în parte prin mecanismul normal (Gebhart și Adams, 1954). Este dealtfel improbabil să apară intermediari epoxidici în transpoziții pinacolice având loc în soluții apoase acide, fiindcă în aceste soluții epoxizii nu sunt stabili.

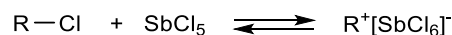
Mecanismul ionic al transpozițiilor 1,2. 1. După cum s-a mai spus, transpozițiile moleculare au loc în cursul unor reacții obișnuite: substituții, eliminări sau adăieri. Rezultă de aici că trebuie să existe o corelație între mecanismele acestor reacții „normale” și ale transpozițiilor; este evident că acestea din urmă nu pot fi studiate independent. Este interesant (din punct de vedere istoric) faptul că prima încercare de a explica o reacție organică printr-un mecanism ionic s-a produs cu ocazia studiului unei transpoziții moleculare (transformarea clorhidratului de camfen în clorura de izobornil izomeră cu el; v. vol. II) (H. Meerwein, 1922).

Mecanismul ionic, în forma lui inițială, se sprijină pe cinetica reacției și pe observația că viteza de reacție variază cu natura dizolvanțului, și anume este mai mare în dizolvanții cu putere mare de ionizare pentru electroliții obișnuiți; viteza de reacție descrește considerabil, cu natura dizolvanților, în ordinea următoare:



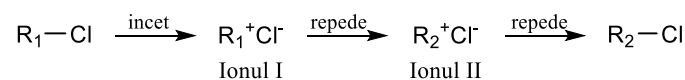
Sucesiunea aceasta coincide cu aceea observată la ionizarea trifenilclormetanului (p. 394).

În dizolvanți nepolari, izomerizarea compușilor halogenați (în speță a clorhidratului de camfen), extrem de lentă, este accelerată mult de compuși halogenați anorganici, ca HgCl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 și SbCl_5 , cunoscuți pentru tendința lor de a complexa ionul de clor, promovând astfel ionizarea compusului organic:



2. Din aceste observații s-a tras concluzia că reacția lentă, determinantă de viteză, este

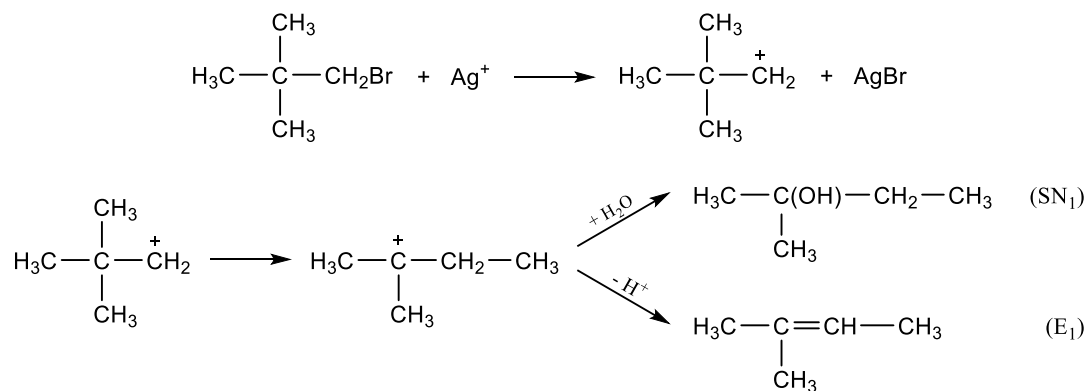
ionizarea compusului organic și că transpoziția are loc (cu viteză mare) în cationul format (H. Meerwein, 1922):



Cationul foarte reactiv, R_2^+ , ce apare intermediar, se stabilizează fie prin combinare cu anionul inițial, așa cum s-a formulat mai sus (izomerizare), fie prin reacție cu dizolvantul (solvoliză cu transpoziție), fie prin eliminarea unui proton (eliminare cu transpoziție).

Schema aceasta, deși discutabilă în unele detalii, de ex. în privința existenței independente și consecutive a celor doi cationi intermediari, s-a dovedit a reprezenta corect, în linii largi, mersul unui mare număr de transpoziții moleculare.

3. Bromura de neopentil este o substanță foarte puțin reactivă. Bromul nu reacționează aproape deloc în condițiile obișnuite ale reacțiilor de substituție. El nu poate fi deslocuit decât sub acțiunea sărurilor de argint sau de mercur (catalizatori electrofili, p. 193), în soluție de etanol diluat. Se formează un alcool și o alchenă, ambii cu schelet transpus. S-a dedus de aici că prin formarea bromurii de argint ia naștere cationul de neopentil (I), care se transpune în cationul de *terț*-amil (II). Transpoziția constă în migrarea grupei metil, la atomul de carbon vecin, *împreună cu cei doi electroni de legătură* (F. C. Whitmore, 1932):

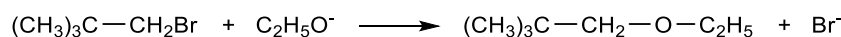


4. Într-o transpoziție moleculară de acest fel sunt deci două momente importante: *a.* formarea carbocationului¹ și *b.* transpoziția propriu-zisă în acest ion.

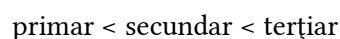
Cercetările cinetice, efectuate ulterior, au confirmat că se produc transpoziții numai în reacțiile cu mecanisme unimoleculare (SN_1 și E_1). Deși bromura de neopentil este foarte puțin reactivă în condițiile mecanismului SN_2 (v. p. 432), aceste condiții au putut fi realizate (în soluție etanolică concentrată de etoxid de sodiu; timp lung). S-a găsit cinetică de ordinul II și, ca unic

¹ Reacțiile de acest fel pot fi numite *transpoziții 1,2 într-un sistem cationic* (sau într-un sistem sărac în electroni). Se mai cunosc: *transpoziții 1,2 în sisteme anionice* și *transpoziții radicalice* (p. 353). Transpozițiile în sisteme cationice sunt cu mult cele mai importante.

produs de reacție, eter netranspus (E. D. Hughes, 1946):

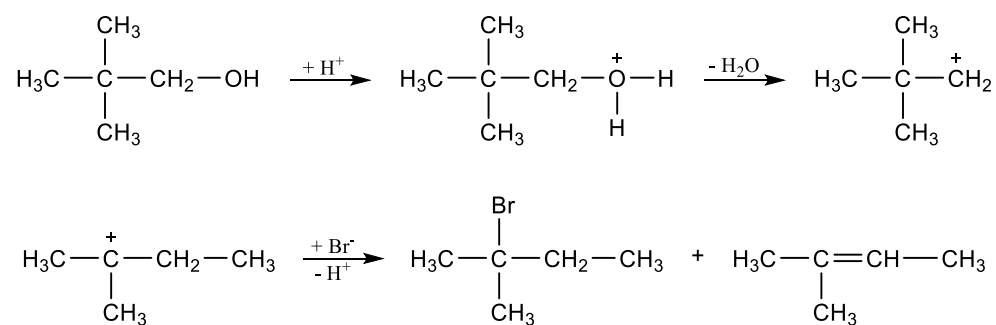


Formarea unui carbocation este o condiție necesară dar nu suficientă pentru ca transpoziția să aibă loc (condiție mecanistică); migrarea se produce numai dacă ionul II este mai stabil decât ionul I, așa încât energia liberă a sistemului să descrească (condiție termodinamică). Dacă această condiție nu este satisfăcută, are loc o simplă solvoliză SN1 sau o eliminare El. Se știe că stabilitatea carbocationilor crește în ordinea (p. 397):

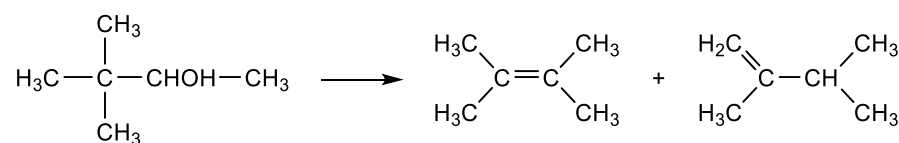


În cazul sistemului neopentilic transpoziția este practic completă, ionul terțiar fiind mult mai stabil decât cel primar. În numeroase alte cazuri, în special atunci când are loc o transpoziție de la un cation primar la unul secundar, se obțin produși de reacție provenind din ambii ioni.

Principalele tipuri de transpoziții în sisteme cationice. 1. *Transpoziția Wagner-Meerwein*. Observată întâi și mult studiată la compuși din clasa terpenilor (G. Wagner, 1899; v. vol. II), reacția aceasta s-a dovedit de aplicație generală (H. Meerwein, 1910). Un exemplu simplu, solvoliza și eliminarea unimoleculară, la bromura de neopentil a fost descris mai sus. O transpoziție similară se produce la tratarea alcoolului neopentilic cu acid bromhidric uscat: produșii principali sunt transpuși (dar se formează și 5% bromura de neopentil):



Eliminarea apei din alcooli, cu catalizatori acizi, este adesea însoțită de migrări de grupe alchil. Un asemenea caz se întâlnește la *alcoolul pinacolic* (obținut din pinacolonă, prin reducere) (N. D. Zelinski, 1901):

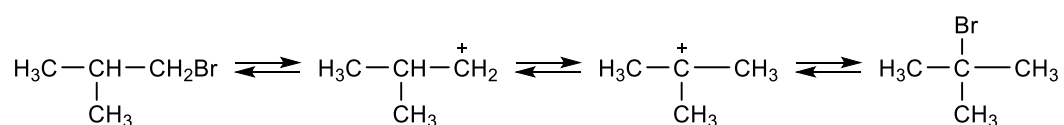


Produsul principal al reacției este tetrametiletena, alături de puțină metil-izopropil-etenă. În

această reacție, grupa metil migrează în sens invers ca în transpoziția pinacolică (de aici numele de *transpoziție retropinacolică*).

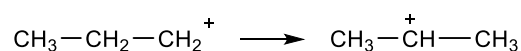
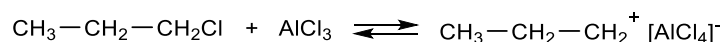
2. *Migrarea ionului de hidrură*. Întocmai ca o grupă alchil poate migra, într-un carbocation, un proton cu cei doi electroni de legătură (un ion de hidrură, H^-) (*transfer intramolecular de hidrură*; despre transferul intermolecular de hidrură v. p. 400).

Un exemplu este izomerizarea termică a compușilor halogenați. Prin încălzirea bromurii de izobutil, în tuburi închise, la cca. 200° , se formează un amestec de echilibru cu compoziția de mai jos. La același amestec se ajunge dacă se pornește de la bromura de *terț*-butil (A. Eltekov, 1873; A. E. Favorski, 1907):



Reacția aceasta este fără îndoială catalizată, fie de urmele de HBr formate prin descompunerea termică a bromurilor de alchil, fie de peretele tubului.

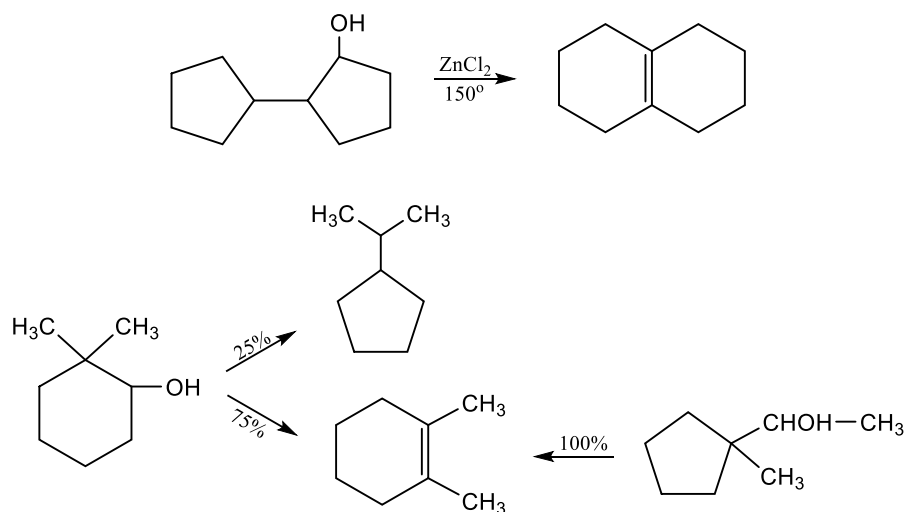
Izomerizarea halogenurilor de alchil are loc și la temperatură mai joasă sub influența catalitică a halogenurilor de aluminiu. O asemenea transpoziție are loc în cursul reacției de alchilare aromatică după Friedel-Crafts. Ionul *n*-propil, format din clorură de *n*-propil sub acțiunea clorurii de aluminiu, se izomerizează în ionul izopropil; ambii reacționează apoi cu hidrocarbura aromatică:



Când hidrocarbura aromatică este benzen, se obține un amestec de 34% *n*-propilbenzen și 66% izopropilbenzen; mesitilenul însă dă cca. 90% *n*-propilmesitilen. Reacționând mai repede decât benzenul, mesitilenul captează cationul primar într-un stadiu mai puțin avansat al izomerizării (H. C. Brown; R. Roberts).

Transfer de ioni de hidrură se observă în multe reacții de eliminare de apă din alcooli primari sau secundari (v. două exemple p. 248). Eliminările de apă din următorii alcooli sunt însoțite de

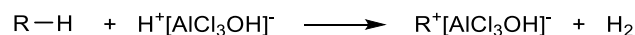
migrări 1,2 consecutive de grupe alchil (sau de catene ciclice) și de ioni de hidrură:



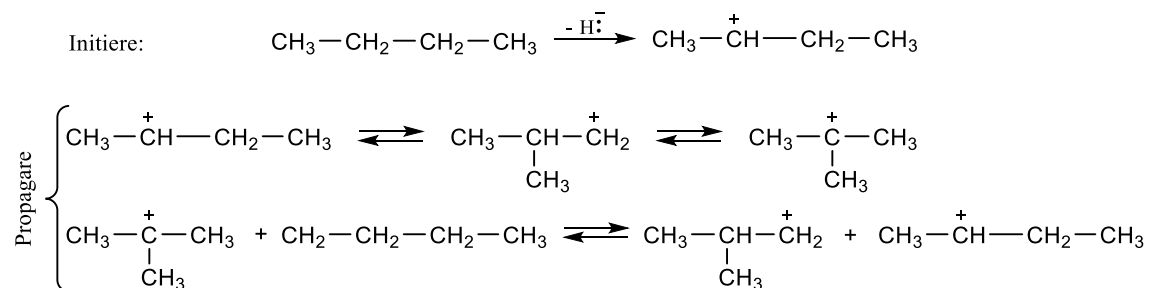
3. *Transpoziția alcanilor și cicloalcanilor.* Sub influența clorurii sau bromurii de aluminiu, alcanii trec în izoalcani (de ex. *n*-hexanul în metilpentan; p. 228), iar cicloalcanii își modifică ciclul (ciclohexanul trece în metilciclopentan; p. 236). Reacțiile acestea sunt reversibile, ducând la echilibre (Nenițescu și I. Cantuniari, 1933). Analogia cu transpozițiile Wagner-Meerwein, însoțite de transfer de hidrură, este evidentă. Mai greu de înțeles este formarea carbocationului în care are loc transpoziția.

Un carbocation ia naștere formal dintr-un alcan prin expulzarea unui ion de hidrură. Halogenurile de aluminiu pure, uscate, nu pot extrage un ion de hidrură (nu catalizează izomerizarea); ele sunt active numai în prezența urmelor de apă sau de alchene și hidracid. Alchenele se combină cu hidracidul dând o halogenură de alchil, RX, care reacționează cu halogenura de aluminiu, dând complecși de tipul $R^+[AlX_4]^-$ (p. 338). Cationii R^+ extrag ioni de hidrură din hidrocarburile saturate, în modul arătat înainte (p. 400), transformându-le în carbocationi.

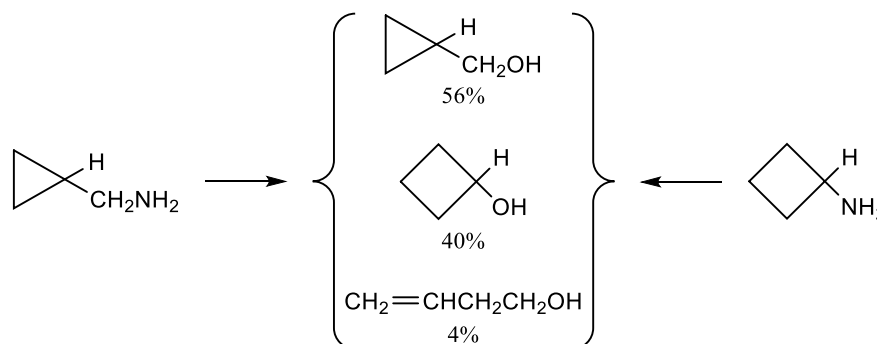
Apa activează clorura de aluminiu în mod diferit (nefiind necesare alchene); se formează probabil un acid complex, tare, $H[AlCl_3OH]$, al cărui proton acționează asupra hidrocarburii saturate, extrăgând un ion de hidrură cu care formează o moleculă de hidrogen (Nenițescu și M. Avram, 1955):



Carbocationul format pe una din aceste căi inițiază o reacție înlănțuită ionică, formulată aici pentru cazul izomerizării *n*-butanului:



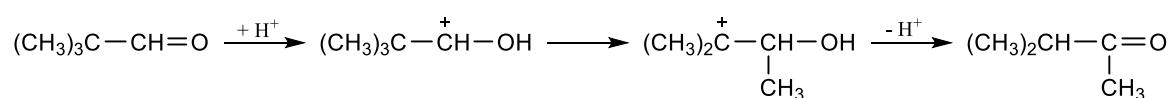
limita erorilor experimentale, de cca. 10%):



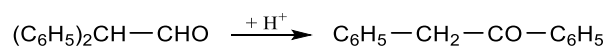
Despre mecanismul acestei reacții v. p. 563.

În mod similar se largesc și ciclurile mai mari. Metoda este folosită pentru obținerea de compuși cu cicluri de 7, 8 și 9 atomi de carbon, greu accesibili pe alte căi.

5. *Transpozițiile aldehydelor și cetonelor.* Aldehidele secundare și terțiare (nu cele primare) se transpun în cetone, sub influența acidului sulfuric conc. (S. și E. Danilov, 1926):



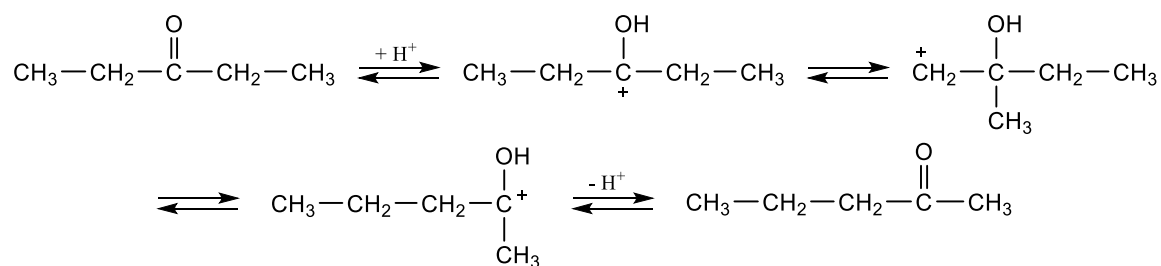
Difenilacetaldehida trece, în mod similar, în desoxibenzoină:



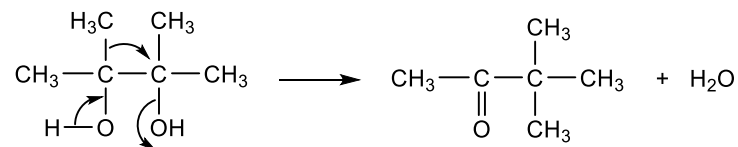
Aldehidele terțiare ciclice se transpun în cetone, sub acțiunea clorurii de aluminiu:



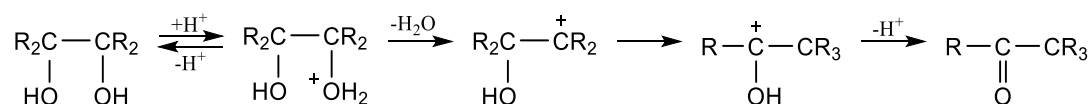
Chiar cetonele simple suferă transpoziții sub acțiunea acidului sulfuric concentrat sau a acidului percloric (A. Fry, 1958), de ex.:



6. *Transpoziția pinacolică și reacții înrudite.* Transformarea tetrametiletenglicolului sau *pinacolul*, într-o cetonă, *pinacolona*, sub acțiunea acizilor, este prima transpoziție moleculară cunoscută (R. Fittig, 1860; A. M. Butlerov, 1873). Odată cu eliminarea unei molecule de apă migrează o grupă metil:

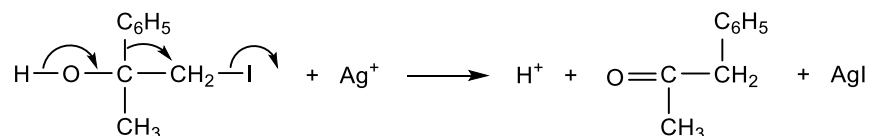


Reacția aceasta a fost extinsă la numeroși 1,2-glicoli alifatici, aromatici și ciclici (v. p. 461). Conform mecanismului ionic discutat mai sus, reacția decurge formal în patru etape consecutive:

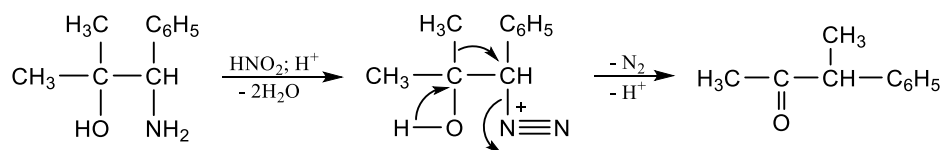


Prima etapă a procesului, formarea acidului conjugat al pinacolului prin fixarea unui proton la unul din hidroxili, este o reacție protolitică rapidă și reversibilă (despre reversibilitatea celorlalte reacții elementare, v. mai departe). Etapa lentă, determinantă de viteză, este eliminarea moleculei de apă din acidul conjugat (ruperea unei covalențe). Migrarea grupei alchil are loc în carbocationul format. Forța motoare a reacției este, în mod evident, energia care se degajă la formarea dublei legături a carbonilului.

Înrudite cu transpoziția pinacolică sunt transpozițiile unor compuși cu două grupe funcționale diferite la atomi de carbon vecini. O asemenea reacție este *transpoziția halohidrinelor*, provocată de acțiunea ionilor de argint sau de mercur asupra β-clor- sau β-iod-alcoolilor terțiari (M. Tiffeneau, 1907):

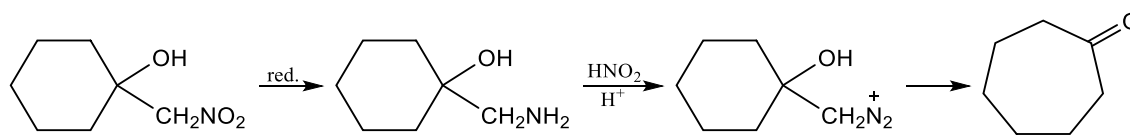


Desaminarea pinacolică a β-amino-alcoolilor terțiari are loc după aceeași schemă (A. McKenzie, 1923):



O variantă a acestei reacții servește ca metodă preparativă pentru cetone din seria cicloalcanilor. Pentru obținerea cicloheptanonei se pornește de la produsul de condensare al

ciclohexanonei cu nitrometanul (p. 504) (Tiffeneau, Tschoubar, 1937):



7. *Transpoziții 1,2 de la carbon la azot și oxigen.* Reacțiile cunoscute sub numirile de *transpoziția Beckmann a cetoximelor*, *degradarea Hofmann a amidelor*, *degradarea Curtius a acilazidelor*, *degradarea Schmidt a acizilor carboxilici* etc. sunt transpoziții 1,2 de la carbon la azot, iar transpozițiile peroxizilor (p. 520 și 674), între care se numără și *reacția Baeyer-Villiger de degradare a cetonelor*, sunt transpoziții 1,2 de la carbon la oxigen, după cum se va arăta la locul cuvenit.

Aspecte mecanistice ale transpozițiilor moleculare. Mecanismul ionic, după Meerwein-Whitmore, redă fără îndoială corect mersul transpozițiilor moleculare cationice, dar numai în mod general. Studiul chimic, stereochemic și cinetic al transpozițiilor de diferite tipuri a mai dezvăluit o serie de aspecte noi ale acestor reacții, ridicând și probleme în parte încă nerezolvate.

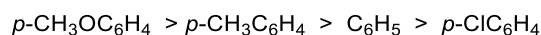
1. *Aptitudini de migrare.* La transpoziția unui glicol simetric I, cele două grupe R și R' fiind diferite, migrează cu viteze diferite. Se obține deci un amestec de două pinacolone, din proporția cărora se poate calcula ceea ce s-a numit *aptitudinea de migrare* a grupei R față de R'.



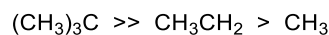
S-a găsit astfel următoarea succesiune de viteze de migrare:



iar printre arili și alchili:



și



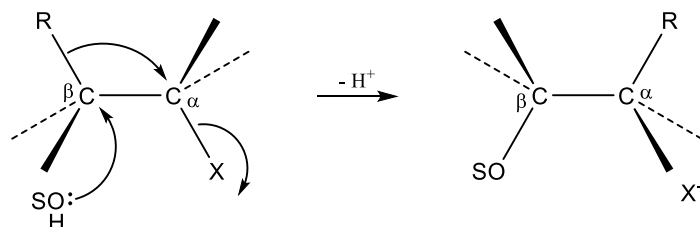
În cadrul acestor studii s-au atribuit radicalilor R valori numerice, exprimând aptitudinile lor migratorii în raport, de ex., cu a grupei C_6H_5 luată ca unitate.

După cum se vede, aptitudinile de migrare cele mai mari le au grupele cu efecte +I și/sau +E mari, adică grupele cu o densitate de electroni mare în legătura care le unește de restul moleculei. Această constatare coincide cu concepția că R migrează împreună cu electronii de legătură.

Aptitudinea de migrare nu este însă o proprietate intrinsecă a grupelor R, așa cum s-a crezut la început. Ea mai depinde de grupele R vecine (de efectele lor inductive și conjugative), de configurația sterică a moleculei, de natura dizolvanului și a acidului catalizator. La glicoli nesimetrice, ca de ex. II, cei doi hidroxili nefiind echivalenți, se expulzează de preferință acela care dă naștere cationului mai stabil. Dacă de ex. se elimină OH de lângă R, nu poate migra decât R', chiar dacă, în alți glicoli, R migrează mai repede. La desaminarea pinacolică și la reacția Wagner-

Meerwein se constată alte aptitudini de migrare decât în transpoziția glicolilor și a aldehydelor. Din cauza aceasta, aptitudinile de migrare, indicate mai sus (și mai ales valorile numerice care le corespund), nu au decât o semnificație calitativă generală.

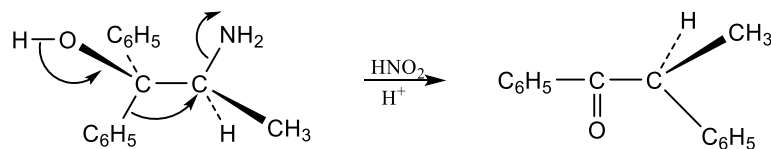
2. *Stereochimia transpozițiilor 1,2* a. O transpoziție moleculară poate fi considerată ca o substituție nucleofilă intramoleculară a grupe migratoare R, la atomul terminal al migrării, C_α , (SOH = o moleculă de dizolvant):



Din încercările efectuate până în prezent cu substanțe optic active reiese că grupa migratoare R reține configurația sterică primitivă, în timp ce atomul C_α (probabil și C_β) și-o inversează.

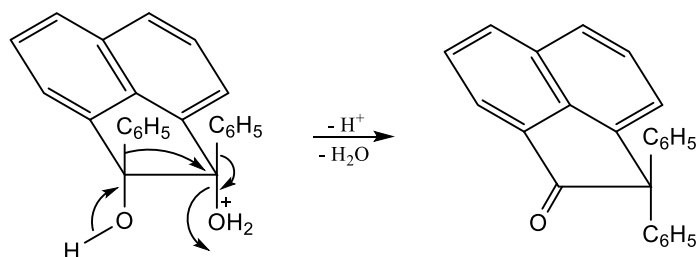
În cazul transpozițiilor de la carbon la azot (transpozițiile, respectiv degradările, Beckmann, Hofmann, Curtius și Schmidt) este dovedit riguros că grupa migratoare R își menține configurația. Este probabil că aceeași comportare o are grupa R și în transpozițiile Wagner-Meerwein și pinacolice. Se deduce din aceste efecte stereochimice și din cele descrise mai departe, că grupa R migrează *intramolecular*, fără a pierde nici un moment contactul cu C_α și C_β .

Inversarea configurației la C_α , într-o desaminare pinacolică de felul următor:



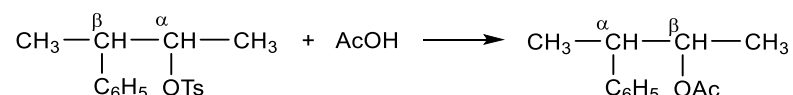
a fost demonstrată, determinându-se atât configurația materiei prime cât și a produsului de reacție, prin metode independente, cunoscute, ale stereochimiei (v. „Stereochimia II, vol. II) (A. McKenzie, 1926; F. C. Whitmore, 1939).

b. Ambii izomeri, *cis* și *trans*, ai difenil-acenaftendiolului suferă transpoziție pinacolică la tratare cu acid sulfuric diluat. Izomerul *cis* reacționează însă de șase ori mai repede decât izomerul *trans* și s-a constatat că izomerul *trans* suferă izomerizare în *cis*, în cursul reacției (P. D. Bartlett, 1937):



Transpoziția decurge cel mai ușor atunci când grupa migratoare R atacă tetraedrul atomului C_α , prin fața opusă colțului de la care se desprinde grupa X („atac pe la spate“, ducând la inversia configurației la C_α , ca în mecanismul SN_2 ; p. 134). Situația aceasta este realizată în condiții optime, când *cele patru centre ale reacției*, R, C_β , C_α și X *sunt situate în același plan (regula migrării trans)* (D.H.R. Barton, 1953). (Despre asemenea efecte de conformație în transpozițiile moleculare, v. vol. II.)

3. *Ioni cu punte*. S-a observat, în cursul multor transpoziții 1,2, că atomul inițial și atomul final al transpoziției, C_β și C_α , păstrează configurația sterică neschimbată. Faptul acesta exclude, pe de o parte, formarea de carbocationi „deschiși“, cu structură plană (cum admite schema primitivă a transpoziției); pe de altă parte mecanismul trebuie să fie diferit de cel de mai sus, în care are loc inversie la C_α . O asemenea menținere a configurației inițiale la C_α a fost observată, de ex., la solvoliza tosilatului¹ 3-fenil-2-butanolului în acid acetic:

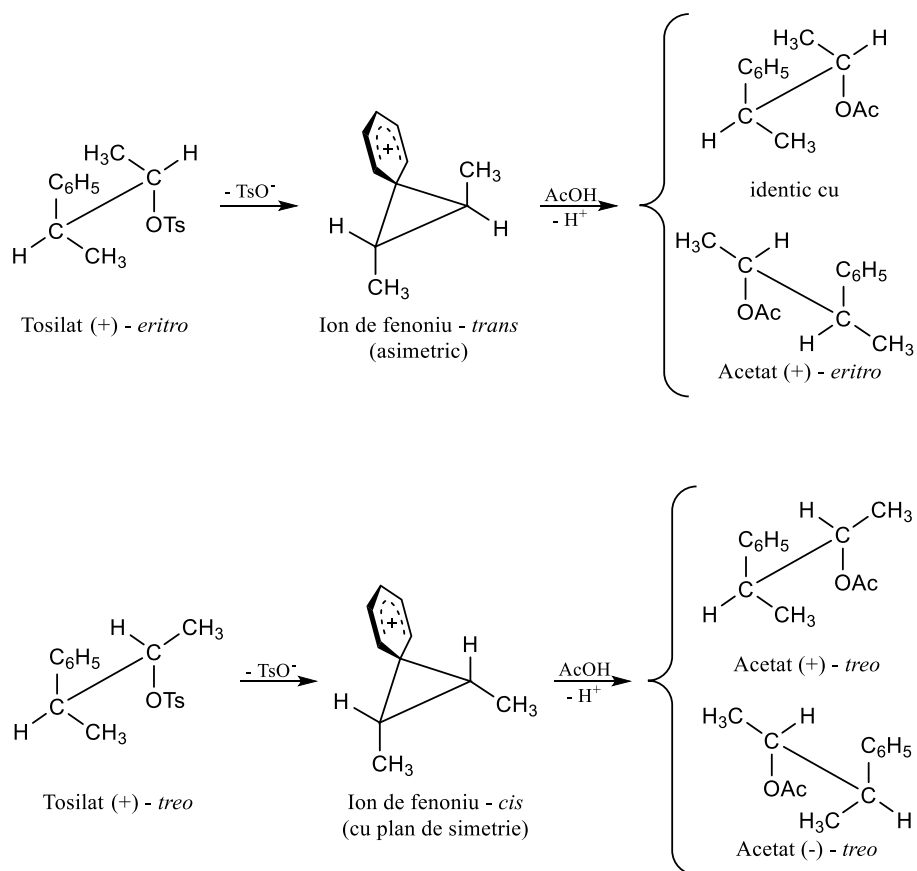


Fenil-2-butanolul posedă 2 atomi asimetrici și poate deci apărea în forma a patru enantiomeri, două forme *eritro* și două forme *treo* (v. p. 22). Dacă se efectuează solvoliza separat, cu câte unul din acești enantiomeri, se constată că tosilatul formei (–)-*treo* dă acetatul formei *treo* racemice (amestec de (+)-*treo* și (–)-*treo* în părți egale), în timp ce tosilatul formei (–)-*eritro* dă acetatul formei (–)-*eritro* optic active pure (cu aceeași configurație sterică ca a tosilatului inițial) (D.J. Cram, 1949). Dacă ar avea loc o simplă substituție SN_2 a grupei tosil prin grupa acetat (reacție care ar fi însoțită de inversia configurației la C_α), produsul obținut din tosilat *treo* ar trebui să conțină acetat *eritro* și invers. Faptul că nu se observă asemenea treceri din seria *treo* în *eritro* și invers se explică (după o propunere a lui C.L. Wilson, 1939) printr-un *efect de vecinătate*, adică prin participarea grupei fenil, în etapa de ionizare a reacției. Ionul pozitiv care ia astfel naștere (*ion cu punte* sau, în acest caz particular, *ion de fenoniu*; v. schema alăturată) este atacat de reactantul nucleofil (AcOH) cu egală probabilitate la C_α și C_β , ceea ce duce la o deschidere a inelului. La formarea ionului cu punte se produce o inversie a configurației la C_α , la deschiderea ionului cu punte se produce o nouă inversie a configurației la C_α sau la C_β . În consecință, acetatii rezultați au aceeași configurație ca tosilatii din care provin. Ionul de fenoniu *eritro*, fiind asimetric, dă naștere unui acetat optic activ; ionul de fenoniu *treo*, având un plan de simetrie, dă un acetat racemic².

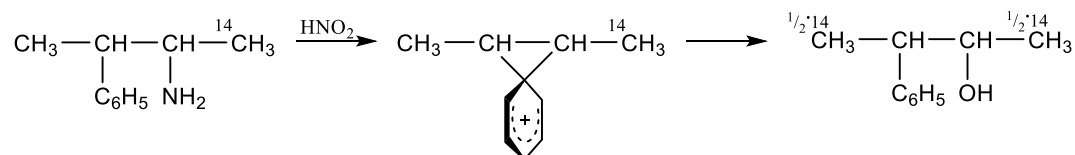
¹ Termenul *tosilat* este o prescurtare pentru p-toluensulfonat. Grupa tosil = Ts = p-CH₃C₆H₄SO₂; grupa acetyl = Ac = CH₃CO.

² Sunt posibile trei conformații intercalate ale diastereoizomerului *eritro* și, de asemenea, alte trei ale formei *treo*. Motivele pentru care, în schema de la pagina 348, au fost alese câte una din aceste conformații, vor fi discutate în alt loc (vol. II, „Stereochimie II”).

Solvoliza tosilatilor 3-fenil-2-butanolor diastereoizomeri

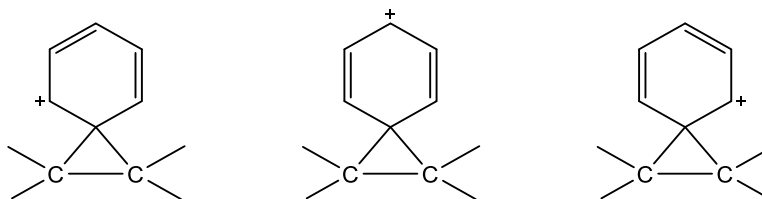


Tot prin apariția intermediară a unui ion de fenoniu simetric se explică repartizarea egală a marcării izotopice la desaminarea 3-fenil-2-aminobutanului- l - ^{14}C (Bonner și Tanner, 1958):

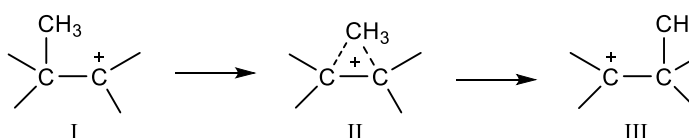


Ionii cu punte conțin un orbital molecular extins pe trei atomi, dar ocupat numai de doi electroni. (Orbitali similari apar în borani și în dimerii trimetil- și trietil-aluminiului.) Grupa fenil este legată printr-un atom hibridizat sp^3 , o structură analoagă aceleia din intermediarii substituției aromatice electrophile (p. 336). Planul inelului benzenic este perpendicular pe planul inelului ionului cu punte.

Sarcina pozitivă este în mare măsură difuzată în inelul benzenic, ceea ce se poate formula și astfel:



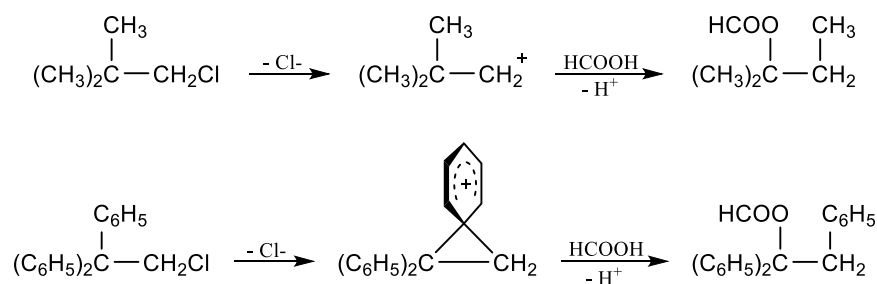
În afară de ioni de fenoniū au mai fost propuși pentru interpretarea mecanismului altor transpoziții (și al unor reacții fără transpoziție) ioni cu punți de CH_3 , alți alchili și chiar H. În ionii cu punte de alchil, distribuția electronilor la atomul de carbon ar fi similară cu aceea din starea de tranziție a reacțiilor cu mecanism $\text{S}_{\text{N}}2$. Într-adevăr, în cursul unei migrări pornind de la ionul I și ajungând la III, grupa metil trebuie să treacă printr-o stare II (căci ea nu părăsește nici un moment contactul cu ceilalți atomi ai moleculei) :



Problema este de a ști dacă II este o stare de tranziție sau un intermediar. Cu alte cuvinte se pune întrebarea dacă există doi ioni (I și III), sau dacă disocierea grupei X^- decurge concomitent cu formarea unui singur ion „neclasic” II.

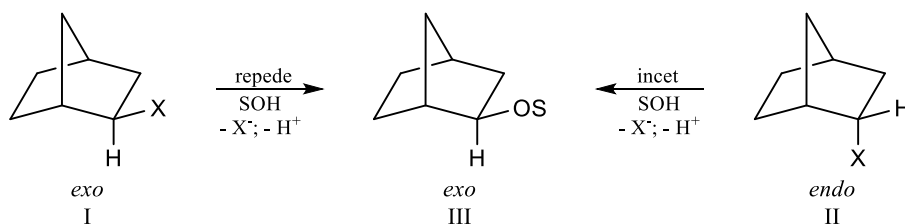
Trebuie încă semnalat faptul că în literatura recentă au fost descrise transpoziții care se explică mai bine prin ioni clasici decât prin ioni neclasici.

4. *Asistență anchimerică. Ioni neclasici a.* În unele reacții în care eventualii ioni cu punte nu pot fi decelați printr-o metodă stereochemică ca cea de mai sus, prezența acestora poate fi dedusă din efecte de vecinătate cinetice. Astfel, solvoliza clorurii de trifenilet (în acid formic umed, la 95°) decurge cu o viteză de cca. 60 000 ori mai mare decât solvoliza clorurii de neopentil, în aceleași condiții:



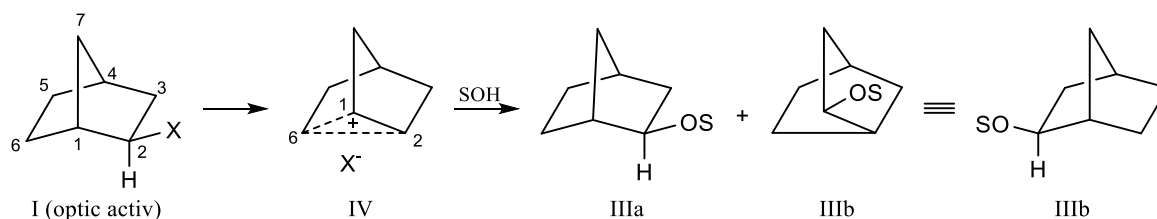
Această accelerare considerabilă a reacției este atribuită participării grupei fenil în etapa de ionizare, prin formarea unui ion cu punte. Fenomenul este numit *asistență anchimerică* (Winstein) sau *accelerare sinartetică* (Ingold).

b. La *derivații de norbornan* (p. 245), reacțiile de solvoliză de ex. de acetoliză, cu mecanism SN1, decurg până la de 300 ori mai repede când grupa X (= Cl sau $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) este în poziția *exo* (I) decât atunci când este în *endo* (II). La unii derivați trimetilați ai norbornanului (clorurile de izobornil și de bornil; vol II) raportul vitezelor *exo/endo* atinge, în anumite condiții, 10^5 (Ingold; Winstein):



În ambele cazuri, produsul de reacție este izomerul *exo* (III). Dacă se pornește de la I optic activ se obține III complet racemizat; produsul de reacție mai păstrează însă (5 - 10%) activitate optică când provine din II optic activ.

Se admite apariția intermediară a unui ion cu punte sau *ion neclasic* IV, prin asistența anchimerică a atomului C₆ (aceasta explică viteza mărită a solvolizei izomerului *exo* (I) și formarea unui produs de reacție *exo*):



Ionul IV, fiind simetric, este optic inactiv. El este atacat de reactantul nucleofil SOH, cu egală probabilitate la C₃ și la C₁ aceste poziții fiind echivalente. Produșii de reacție vor fi deci IIIa și enantiomerul său IIIb în părți egale (racemizare).

Izomerul *endo* (II), nefiind apt pentru asistență anchimerică prin atac pe la spate, formează un ion deschis sau clasic. Acesta se transformă însă în cea mai mare parte în ionul neclasic IV (mai stabil decât un ion clasic din cauza difuzării mai largi a sarcinii) și reacționează mai departe ca acesta. Într-o mică măsură (5 - 10%), ionul clasic provenit din II reacționează însă direct cu SOH fără a-și pierde configurația sterică și dă *exo* (III) optic activ.

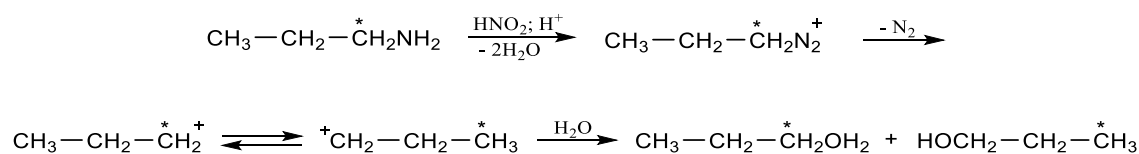
c. *Revenire internă*. S-a observat la acetoliza descrisă mai sus, a p -brombenzensulfonatului *exo* (I), că viteza cu care dispare activitatea optică este sensibil mai mare decât viteza solvolizei însăși (măsurată prin titrarea acidului brombenzensulfonic, eliberat progresiv în reacție). Dacă se întrerupe reacția înainte de sfârșit, se găsește esterul I în mare parte racemizat. Racemizarea, adică mutarea grupei de p -brombenzensulfonat de la C₂ la C₁ nu poate avea loc decât în ionul IV. Viteza racemizării este deci o măsură a ionizării. Recombinarea ionului de p -brombenzensulfonat (X) cu cationul IV (R) nu poate avea loc decât în perechea intimă de ioni inițială (*revenire internă*, v. p. 193), căci, o dată solvatat, cationul reacționează cu dizolvantul:



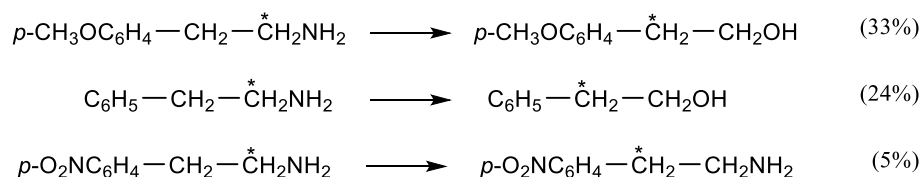
5. *Atomi marcați, în cercetarea transpozițiilor moleculare*. Cercetarea mecanismului transpozițiilor moleculare prin această metodă de investigație eficace a dus la unele rezultate noi, ce nu puteau fi obținute pe alte căi.

a. *Migrări 1,3*. În 1-propanolul obținut (alături de 2-propanol, v. p. 344) prin desaminarea n -propanaminei, marcată cu ^{14}C , atomul marcat se regăsește numai la C₁ și la C₃, nu la C₂. Nu se produce deci o rearanjare a scheletului, cum se

crezuse înainte, ci o migrare 1,3 a ionului de hidrură (O. A. Reutov, 1962) ($C^* = {}^{14}C$):

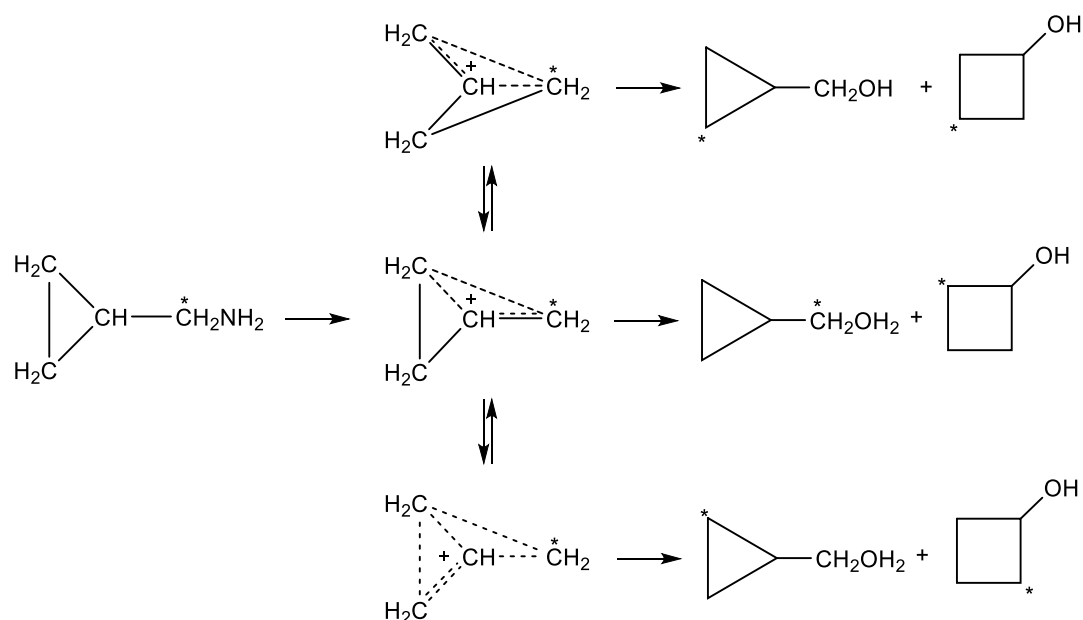


La desaminarea etilaminei marcată cu ${}^{14}C$ nu are loc o migrare de hidrură (sau aceasta nu depășește 2%). În schimb, aril-etilaminele suferă o migrare parțială a arilului (J. D. Roberts, 1952):



Se recunoaște tendința, de migrare mai pronunțată a grupelor mai respingătoare de electroni.

b. Ionul de biciclobutoniu. La desaminarea ciclopropil-metilaminei (p. 471) marcată cu ${}^{14}C$ la atomul de carbon de care este legată grupa NH_2 și în reacțiile de solvoliză ale clor-derivatului corespunzător s-a arătat că are loc o redistribuire a marcării izotopice (J. D. Roberts, 1959). Această observație, ca și viteza de solvoliză neașteptat de mare pentru un derivat primar, au condus la formularea ca intermediari în reacție a unor ioni cu punte (ioni de *biciclobutoniu*) în echilibru:

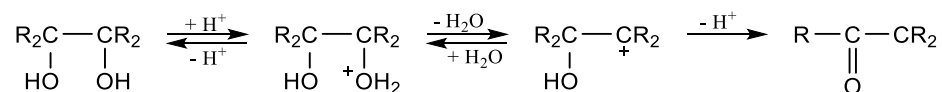


Din aceiași ioni de biciclobutoniu se formează și compusul cu catenă deschisă (3-butenol-1, v. p. 472).

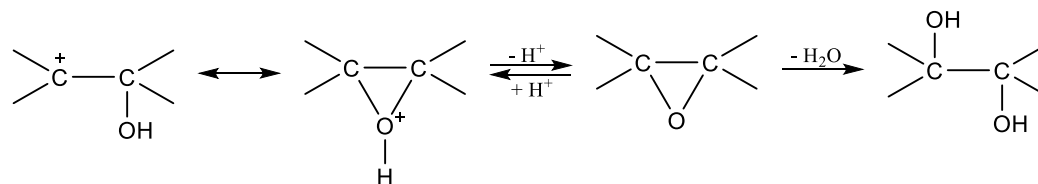
Structura ionului de biciclobutoniu constituie încă un obiect de discuție.

c. Reversibilitatea transpoziției pinacolice. Dacă se efectuează o transpoziție pinacolică, catalizată de un acid, în apă

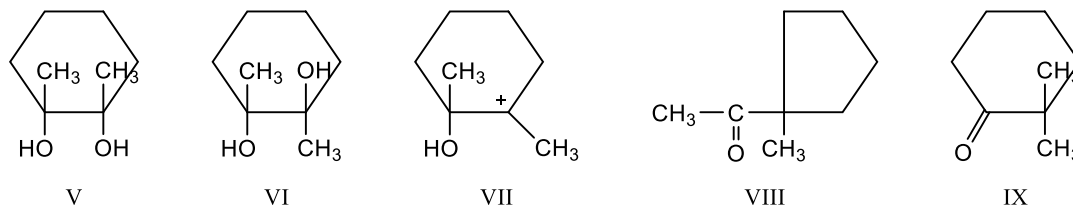
îmbogățită în H_2^{18}O și se întrerupe reacția înainte de sfârșit, pinacolul recuperat conține mult ^{18}O . Rezultă de aici că în reacție apare un intermediar care parțial se transformă în pinacolonă, iar parțial reacționează cu dizolvantul regenerând pinacolul. Acest intermediar poate fi un carbocation ($\text{R} = \text{CH}_3$) (C. A. Bunton, 1958):



Intermediarul ar putea fi însă și un epoxid. Într-adevăr, carbocationul posedă în vecinătatea centrului cationic, deficient în electroni, o grupă cu electroni neparticipanți și nu este deci altceva decât acidul conjugat al unui epoxid:

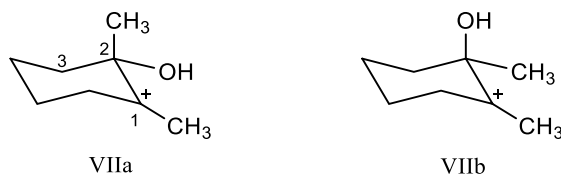


La benzpinacol transpoziția decurge în parte printr-un epoxid (care a putut chiar fi izolat; v. mai sus). La transpozițiile pinacolorilor nearomatici, este foarte probabil că nu apar intermediari epoxidici. La această concluzie a condus studiul transpoziției celor doi izomeri *cis* și *trans* ai 1,2-dimetilciclohexan-1,2-diolului (V și VI), în apă cu un conținut mărit de H_2^{18}O . Ambii izomeri dau aceiași produși de reacție, și anume multă cetonă VIII și puțină IX. Dacă se întrerupe reacția înainte de sfârșit, se constată că diolii recuperați conțin ^{18}O , deci intermediarul reacționează în parte cu dizolvantul, iar în parte se transpune. Atât la transpoziția diolului V cât și la VI, diolul recuperat este un amestec de V și VI, în aceeași proporție (Bunton, 1963):



Faptul că V și VI dau aceiași produși de reacție dovedește că ambele reacții decurg prin același intermediar. Dacă acest intermediar ar fi 1,2-dimetil-1,2-epoxi-ciclohexanul, adăția apei la acest compus ar da numai *trans*-diolul VI (verificat și experimental). Intermediarul este deci, cu mare probabilitate, un carbocation clasic (VII).

Intermediarul VII poate avea fie conformația VIIa, fie VIIb. Ambele pot suferi îngustare de ciclu dând VIII (prin migrarea legăturii 3—2 de la 2 la 1), dar numai în VIIa poate avea loc o migrare a metilului (de la 2 la 1) spre a da IX.

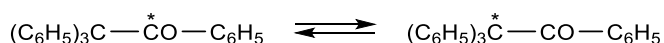


Faptul că se formează mai mult VIII decât IX dovedește că în echilibrul conformațional predomină VIIb.

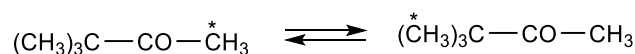
Conformerul VIIb este mai stabil decât VIIa, fiindcă poziția axială a grupei HO permite o participare a electronilor acestei grupe la centrul deficient în electroni, vecin.

Din toate aceste cazuri particulare se ajunge la concluzia că nu există un mecanism unic al transpoziției pinacolice. În unele reacții de acest fel, diolii sunt în echilibru cu carbocationii corespunzători, care se transpun încet; în altele, transpoziția are loc repede, îndată după ruperea covalenței (după ionizare); în altele, în sfârșit, ionizarea și migrarea au loc simultan. Măsurătorile de viteze de reacție singure nu sunt suficiente pentru a deosebi aceste mecanisme posibile.

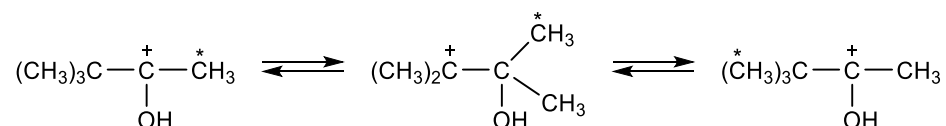
d. Redistribuirea marcării izotopice în pinacolone. Pinacolonele, tratate cu acizi tari în condiții similare cu ale transpozițiilor pinacolice, suferă izomerizări izotopice. La benzopinacolona cei doi atomi alifatici (marcați cu ^{14}C) schimbă locul între ei:



La pinacolona marcată la metil are loc un schimb al pozițiilor grupelor metil, până la echilibrare (A. Fry, 1958):

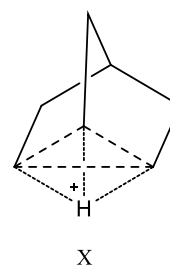
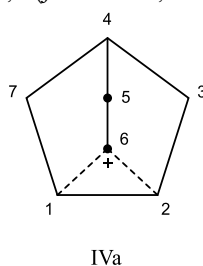


Reacția aceasta, întocmai ca și acelea descrise la pagina 344, se explică prin protonarea grupei carbonil și migrarea grupelor alchil sau aril, în ionii formați:



e. Redistribuirea marcării izotopice în cursul transpoziției Wagner-Meerwein. Ionii neclasici sunt, în unele cazuri, mai simetrici decât ionii clasici (v. un exemplu p. 479). De aceea, unele poziții neechivalente în molecula inițială devin echivalente în ionul neclasic. Marcarea izotopică a unei asemenea poziții, în substanța inițială, va conduce la un produs de reacție în care izotopul este redistribuit uniform între toate pozițiile echivalente posibile. Constatarea unei asemenea redistribuiri izotopice, în produsul unei reacții, este o dovadă pentru apariția intermediară a unui ion neclasic.

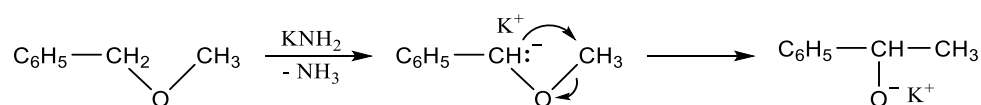
A fost supusă unei asemenea verificări acetoliza *p*-brombenzensulfonatului de *exo*-norbornil (formula I, p. 479), pentru interpretarea căreia s-a admis, după cum s-a arătat mai sus, apariția intermediară a ionului neclasic IV. Din formula acestuia, sau mai bine din formula sa de proiecție IVa, se vede că poziția 1 este echivalentă cu 2 și poziția 3 cu 7. Pentru a verifica apariția ionului IV, s-a pornit de la un produs inițial *exo* (I), cu pozițiile 2, 3 marcate deopotrivă cu ^{14}C . Era de așteptat ca în produsul de soivoliză (acetoliză) al acestui compus, izotopul să fie egal distribuit între pozițiile 1, 2, 3 și 7. Experiența confirmă această prevedere dar, afară de aceasta, se mai găsește 15 % din radioactivitatea inițială în pozițiile 5 și 6. Acest fapt nu se poate explica prin simpla apariție a unui cation cu formula IV. Lucrurile se petrec ca și cum în ionul IV s-ar produce un transfer de hidrură de la poziția 6 la 2, în proporție de 45 % din reacția totală. Cu alte cuvinte, pozițiile 1, 2 și 6, pe de o parte, 3, 5 și 7 pe de alta, își pierd individualitatea devenind parțial echivalente. S-a admis de aceea că 55 % din reacție decurge prin ionul IV, iar 45% prin ionul X. Acesta cuprinde un proton într-un orbital comun al pozițiilor 1, 2, 6 (J. D. Roberts, 1954):



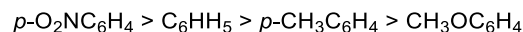
În ipoteza apariției unui ion neclasic X, transferul de hidrură ar avea loc chiar în etapa ionizării. Nu este însă exclus ca transferul de hidrură să aibă loc *după* ionizare, fie în ionul IV, fie în ioni clasici proveniți din IV. Din cauza aceasta apariția ionilor neclasici de tipul X nu poate fi considerată ca riguros dovedită.

Transpoziții 1,2 în sisteme anionice. În timp ce transpozițiile în sisteme cationice sunt catalizate, de obicei, de catalizatori acizi, transpozițiile în sisteme anionice sunt catalizate de baze.

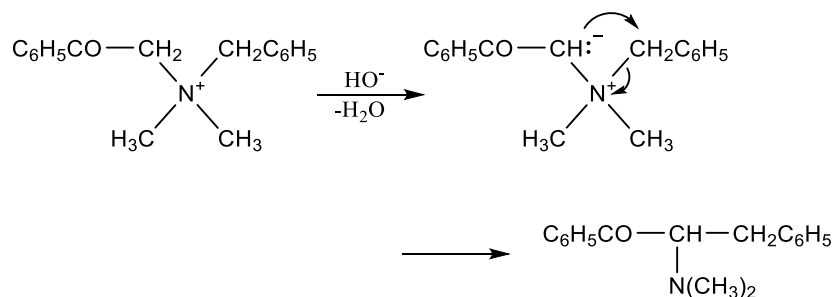
Transpoziția Wittig (1942). Sub acțiunea fenil-litiului, sau a amidurii de potasiu în amoniac lichid, eterii benzilici se transformă în alcooli izomeri cu ei. Baza extrage un proton din poziția cea mai reactivă (acidă) și dă naștere unui anion; alchilul migrează fără electronii de legătură (păstrând, atunci când este asimetric, în parte, configurația sa):



Aptitudinile de migrare ale diferiților arili variază invers ca la transpoziția în sisteme cationice:



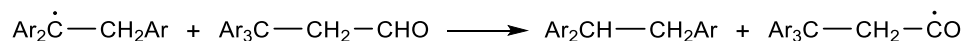
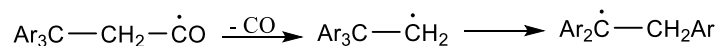
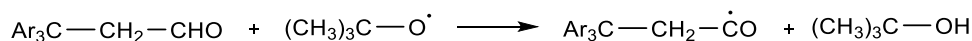
Un mecanism similar are *transpoziția Stevens* (1928):



După cum se vede, intermediarul în transpoziția Stevens nu este un anion simplu ci un amfion (o *ilidă*; v. acolo).

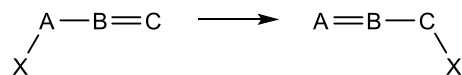
Transpoziții 1,2 în sisteme radicalice. Migrări 1,2 homolitice intramoleculare au fost observate în radicali cu îngrămădire sterică mare la atomul inițial al migrării. Asemenea radicali se obțin, de ex., din aldehide, prin lanțuri de reacții inițiate de radicali peroxidici (cum este $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}\cdot$; v. p. 520). După cedarea unui atom de hidrogen, radicalul acil provenit din aldehydă se decarbonilează și dă un radical hidrocarbonat, care se transpune și apoi inițiază un lanț de

reacții (D. Y. Curtin, 1952) ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$):



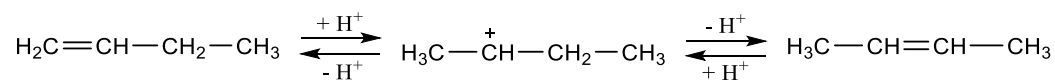
Numai grupele arii migrează în modul acesta, nu și alchilii.

Transpoziții în sisteme nesaturate. Substituția la un atom vecin cu o dublă legătură poate duce la o migrare 1,3, însoțită de deplasarea dublei legături:



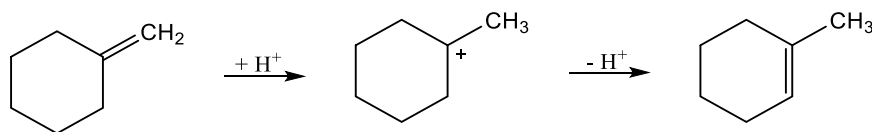
Atomii A, B și C pot fi, în parte sau toți trei, atomi de carbon sau de azot. Atomii A și C pot fi atomi de oxigen sau sulf. Din această clasă de reacții fac parte *prototropia* și *transpoziția alilică*.

Prototropia. Sub acțiunea acizilor tari, alchenele suferă o deplasare a dublei legături (A. M. Butlerov, 1877), până la stabilirea unui echilibru:

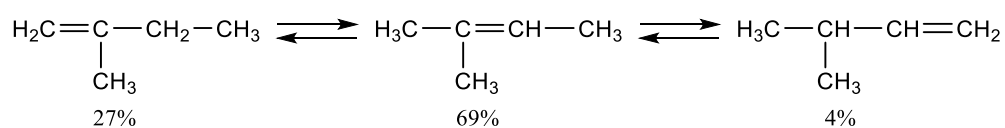


Despre condițiile (energice) în care are loc această izomerizare a alchenelor v. pagina 178.

Metilenciclohexanul trece sub acțiunea acizilor diluați în metilciclohexenă-1:

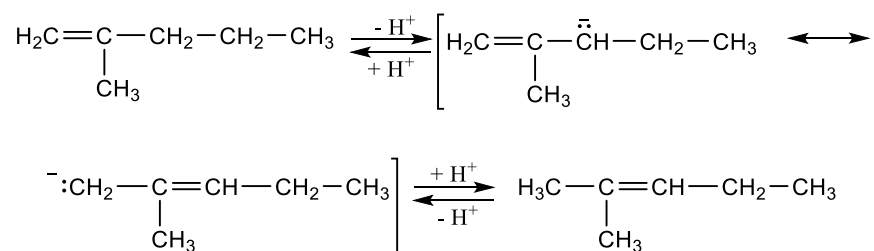


Oricare din următoarele trei izopentene, trecute peste un catalizator de oxid de aluminiu la 350°, se transformă în amestecul de echilibru:

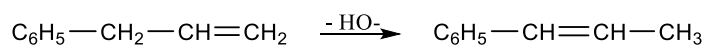


Migrarea dublei legături în alchene poate fi provocată și de catalizatori bazici, însă numai de

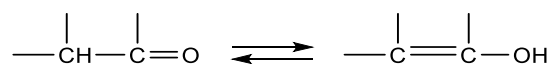
baze foarte tari (de ex. de *tert*-butoxid de potasiu în soluție de dimetilsulfoxid) care duc la un carbanion prin extragerea unui proton (A. Schriesheim, 1962):



Transpoziția, cu același mecanism, a alilbenzenilor are loc chiar cu hidroxizi și alcoxizi alcalini, carbanionul intermediar fiind mult mai stabil, din cauza conjugării cu fenilul:

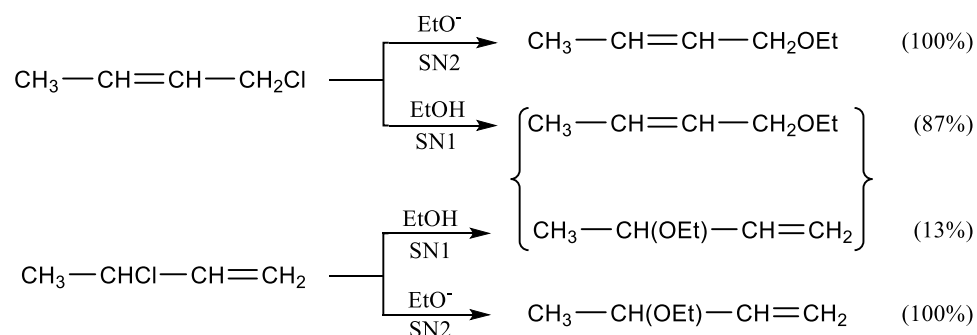


Printre reacțiile prototropice se numără *izomerizarea ceto-enolică*, o reacție importantă care este, de asemenea, catalizată de acizi și de baze (v. vol. II):



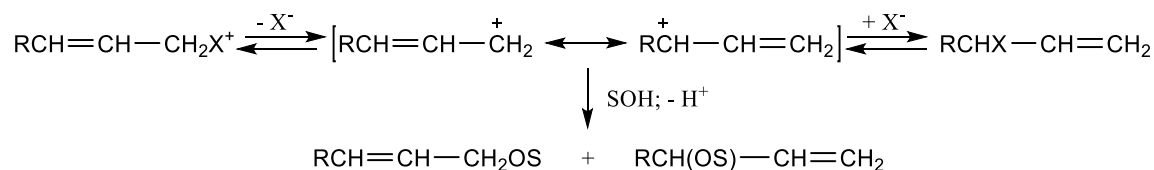
Trebuie să remarcăm că reacțiile din această clasă nu sunt transpoziții *intramoleculare*, în adevăratul sens al cuvântului, ci reacții catalitice *intermoleculare*, având loc prin intermediul unui proton cedat sau acceptat de un catalizator acid sau bazic.

Transpoziții alilice. Halogenurile de alil pot reacționa, după cum s-a mai spus (p. 431), atât după mecanismul SN2 cât și SN1. În primul caz, reacțiile decurg fără transpoziție. Astfel 1-clorbutena-2 (clorura de crotil) și 3-clorbutena-1 (clorura de α -metilalil) dau cu etoxid de sodiu în soluție etanolică (condiții favorabile mecanismului SN2), eterii respectivi netranspuși. Cinetica reacției este de ordinul II. Plasați însă în condiții favorabile mecanismului SN1 (soluție de etanol neutră sau slab acidă; cinetică de ordinul I), cei doi compuși halogenați dau naștere aceluiași amestec de eteri (E. D. Hughes, 1941):



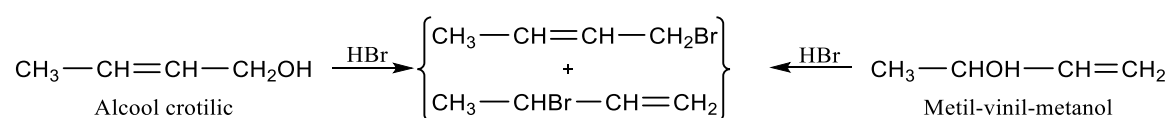
Reacțiile în care are loc o transpoziție alilică decurg, ca toate reacțiile cu mecanism SN1, prin

intermediul unui carbocation. Acesta este însă un *carbocation mezomer* (conjugat), ce poate reacționa atât în poziția 1 cât și în 3 (C. Prévost și A. Kirrmann, 1927) (SOH = un dizolvant protic):



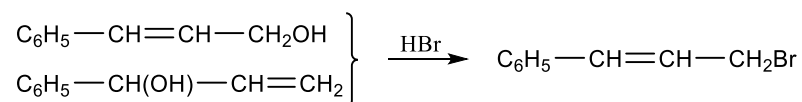
Mecanismul acesta dă socoteală, în linii largi, de faptele observate, după cum se vede din următoarele exemple.

Alcoolul crotilic și metil-vinil-metanolul, izomer cu el, reacționează cu acid bromhidric concentrat dând același amestec de 1-brombutenă-2 (85%) și 3-brombutenă-1 (15%):

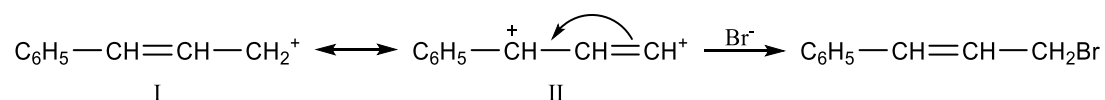


Cei doi compuși bromurați de mai sus sunt nestabili; fiecare din ei se transformă în amestecul de echilibru, cu compoziția indicată, după o conservare de câteva zile la temperatura camerei sau câteva minute la 100° (izomerizare alilică).

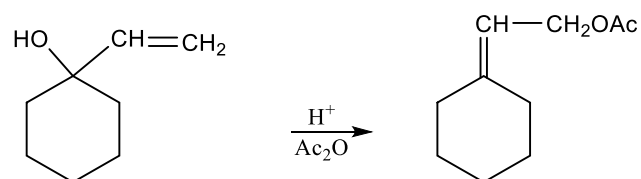
În reacția celor doi alcooli fenilalilici cu acidul bromhidric se obține unul singur din cei doi compuși halogenați posibili:



O explicație posibilă este următoarea: cationul intermediar, reprezentat prin structurile limită I și II, poate reacționa cu Br⁻ atât la grupa CH₂⁺ marginală, cât și la grupa CH⁺ secundară. Prima dintre aceste reacții este ireversibilă și duce la produsul de reacție formulat. Cea de-a doua fiind reversibilă, produsul de reacție disociază dând cationul mezomer fi Br⁻, care se recombina. Cu timpul se obține numai compusul halogenat primar, mai stabil.



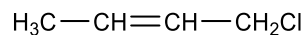
Importantă din punct de vedere practic, sintetic, este izomerizarea alcoolilor alilici, o reacție catalizată de acizi și, de obicei, efectuată în condiții în care alcoolii izomerizați sunt totodată esterificați, de ex. prin încălzire cu anhidridă acetică și acid tricloracetic (K. Dimroth, 1938) :



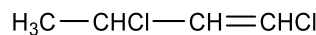
Despre interconvertirea reciprocă, prin încălzire cu apă la 200°, a doi alcooli naturali, din clasa

terpenilor, linaloolul și geraniolul, v. vol. II.

În transpozițiile alilice, carbocationul mezomer intermediar este același, indiferent de la care din cei doi derivați alilici inițiali se pornește. Ar trebui ca raportul dintre cei doi produși de reacție să fie același, independent de materia primă. În realitate se observă deseori abateri. Astfel, la hidroliza compusului halogenat primar III (cu NaOH dil.; la 25°) se obține alcoolul primar corespunzător în proporție de 60 : 40 față de alcoolul secundar izomer. Compusul halogenat izomer IV dă, în aceleași condiții, un amestec alcool primar : secundar 38:62.



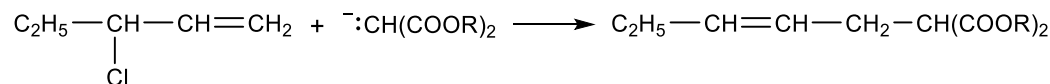
III



IV

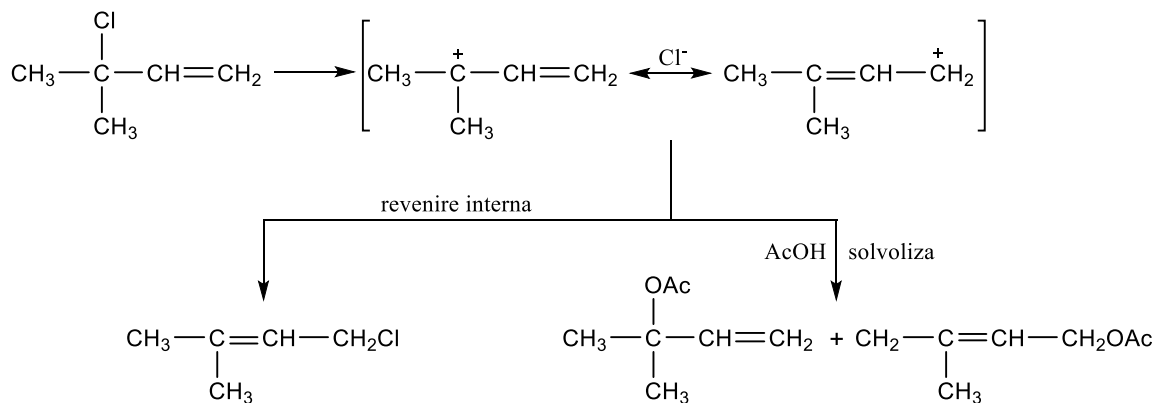
Aceste observații și altele similare, care contrazic aparent teoria transpoziției alilice prin carbocationi mezomeri, se explică prin caracterul particular al substituțiilor nucleofile la compușii alilici („cazuri de mijloc”, v. p. 430). Chiar în condiții favorabile solvolizei SN1, clorura primară III reacționează în parte și după mecanismul SN2, în timp ce clorura secundară IV reacționează numai sau predominant cu mecanism SN1. Aceasta explică pentru ce IV reacționează, în asemenea condiții, mai încet decât III, în timp ce halogenurile de alchili saturați secundari reacționează în condiții solvolitice mai repede decât izomerii primari.

Mecanism SN2'. S-a stabilit prin măsurători cinetice și prin analiza produșilor, că unele substituții nucleofile, însoțite de transpoziție alilică, au cinetică de ordinul II. În reacția 3-clor- pentenei-1 cu ester malonic sodat, 23% din produsul de reacție este transpus. Mecanismul cel mai probabil este un atac nucleofil al anionului la atomul marginal al dublei legături (R = C₂H₅)(S. Winstein, 1949):



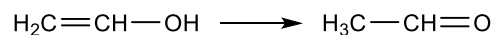
În mod similar reacționează aminele secundare cu unele halogenuri de alil.

Perechi de ioni în transpoziția alilică. Dacă se întrerupe o substituție nucleofilă, însoțită de transpoziție alilică, înainte de sfârșit (de ex. după ce a reacționat numai 35 % din substanța inițială), se constată că aceasta din urmă este complet transpusă. Singura explicație plauzibilă este că ionizarea și disocierea sunt două etape distincte ale procesului: în prima etapă se formează o pereche de ioni nesolvatați (pereche de ioni intimă); acești ioni se pot recombina, nu însă fără ca să se fi produs transpoziția cationului (revenire internă cu transpoziție); o parte din ioni se solvatează și apoi reacționează cu dizolvantul (S. Winstein, 1954) (Ac = CH₃CO):



3. ENOLI

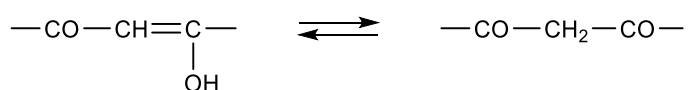
Alcoolul vinilic, cu formula celui mai simplu enol, nu poate exista în stare liberă. În acele reacții în care ar trebui să se formeze, se obține în locul său acetaldehidă:



Acetaldehida se formează din alcool vinilic prin migrarea unui atom de hidrogen și deplasarea unei duble legături. Nici ceilalți enoli simpli nu pot exista în stare liberă, fiindcă se transformă în aldehidele sau cetonele izomere.

Calculând (cu ajutorul energiilor de legătură din tabela, p. 134) căldurile de formare din atomi ale alcoolului vinilic și acetaldehidei, se constată că ultima este mai mare cu 15 kcal/mol. Aceasta explică stabilitatea aldehidei în raport cu enolul.

Când însă dubla legătură de care este fixată grupa hidroxil mai poartă anumite grupe de atomi, cum sunt grupa carbonil CO, carboxil COOH, nitro NO₂ etc., stabilitatea enolului crește mult. În aceste cazuri se stabilește între enol și cetonă (sau aldehydă) un echilibru și compusul respectiv este un amestec al ambelor forme:



Izomerii care, în condiții obișnuite, se găsesc în echilibru rapid unul cu altul se numesc *tautomeri*. (v. vol. II, p.84). Fenomenul tautomeriei se întâlnește în clase de compuși foarte diferiți. Cel mai frecvent tip, în care se încadrează și tautomeria ceto-enolică, este *tautomeria prototropică*. În acest caz, izomerii aflați în echilibru se deosebesc între ei prin locul unui atom de hidrogen și al unei (sau mai multor) duble legături. De obicei într-unul dintre izomeri atomul de hidrogen este fixat la un heteroatom (O, N, S etc.), iar în celălalt, la carbon (v. exemple la p. 500).

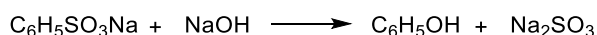
Tautomerii, definiți ca mai sus, sunt substanțe distincte, uneori izolabile în stare pură, de obicei ușor interconvertibile până la echilibru. În multe cazuri însă este cunoscut unul singur dintre tautomerii posibili. Nereușita izolării ambilor tautomeri, în asemenea cazuri, nu este însă esențială. Ea se poate datora vitezei foarte mari cu care cele două forme se transformă una în alta sau, pur și simplu, unor dificultăți experimentale încă neînvinsse, care se opun izolării uneia dintre forme, existentă în cantitate foarte mică.

Dacă se înlocuiește, într-un enol, atomul de hidrogen al grupei hidroxil, printr-o grupă alchil sau acil, rezultă derivați stabili, care nu se pot transforma spontan în aldehide sau cetone. Importanță practică au eterii enolilor, cum este eterul etilic al alcoolului vinilic, CH₂=CH—O—C₂H₅, și esterii, cum este acetatul de vinil, CH₂=CHOOCCH₃, a căror preparare a fost arătată la pagina 288. Am văzut că aceste substanțe au o dublă legătură reactivă, dotată cu o mare tendință spre polimerizare (p. 265).

4. FENOLI MONOHIDROXILICI

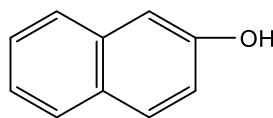
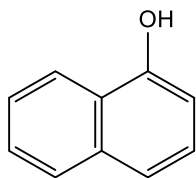
Fenolii sunt derivații hidroxicici ai hidrocarburilor aromatice. Ca și în clasa alcoolilor, se disting *fenoli monohidroxicici* și *polihidroxicici*.

Metode de preparare. 1. Prin topirea acizilor sulfonici aromatici sau, mai exact, a sărurilor lor, cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, se obțin fenoli (sub formă de fenoxizi), alături de sulfat de sodiu. Din sarea de sodiu a acidului benzensulfonic rezultă fenolul (A. Kekulé, 1867):

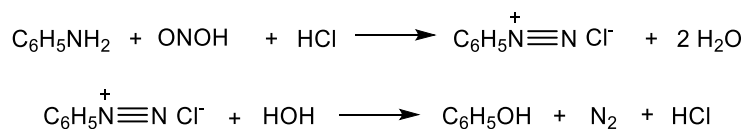


Metoda topirii alcaline se aplică, pe scară mare, în industrie. Temperatura la care se efectuează topirea alcalină variază între 250 și 350°, după natura substanței. Hidroxidul de potasiu dă randamente ceva mai mari, totuși în industrie se întrebuințează hidroxidul de sodiu, mai ieftin, în timpul topirii alcaline se produc, în proporție mică, și unele reacții secundare de oxidare. Așa de ex., în cazul fenolului se mai obțin și mici cantități de resorcină, sau *m*-dihidroxibenzen, și de floroglucină, sau 1,3,5-trihidroxibenzen. În aceste oxidări se introduc deci grupe hidroxic în poziția *meta* față de primul substituent.

Prin această metodă se prepară și *naftolii*, și anume din acidul α -naftalinsulfonic, α -naftolul, din acidul β -naftalinsulfonic, β -naftolul:



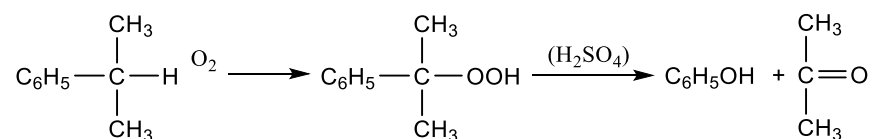
2. O altă metodă pentru prepararea fenolilor pornește de la aminele primare aromatice. Prin tratarea acestora, în soluție acidă, cu acid azotos, la 0°, se formează sărurile de diazoniu, care se hidrolizează cu degajare de azot, la fierberea soluției lor, trecând în fenoli. Din anilină se obține fenol (P. Griess, 1866):



Din α -naftilamină se prepară, în mod asemănător, α -naftol. Metoda are numeroase aplicații și servește și la prepararea de fenoli cu diferite grupe funcționale în moleculă.

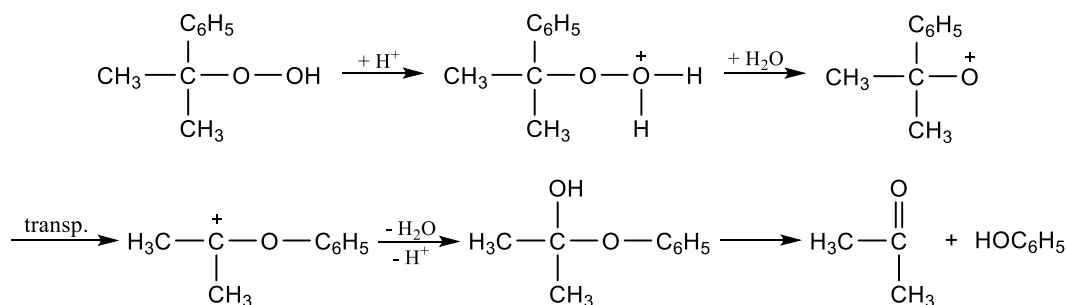
3. O metodă industrială importantă pornește de la izopropilbenzen (sau cumen, v. p. 343) care se transformă prin autoxidare cu oxigen, la 100°, fără promotor, în hidroperoxid de cumen,

iar acesta se descompune prin încălzire cu acid sulfuric diluat (H. Hock, 1944):



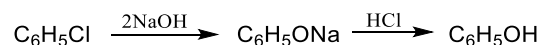
În cantitate echivalentă se formează acetonă, un alt produs industrial important.

Mecanismul reacției hidroperoxidului cu acidul este heterolitic:



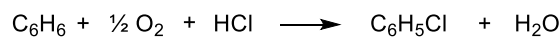
Procedeele acestea poate fi aplicat și la prepararea altor fenoli.

4. Hidroliza clorbenzenului stă la baza unui procedeu industrial continuu, pentru obținerea fenolului: se pompează clorbenzen, împreună cu o soluție de hidroxid de sodiu de 7%, printr-un sistem de tuburi de oțel de 1,5 km lungime, încălzite la 300°, în care se atinge o presiune de 150–200 at și un timp de contact de 20 min.:

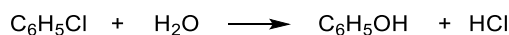


Ca produs secundar, în acest procedeu, se formează difeniloxid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$.

Un procedeu continuu pentru fabricarea fenolului (Uzinele Rașchig, 1930) este interesant prin faptul că nu folosește nici o altă materie primă în afară de benzen, aer și apă. În prima fază se clorurează benzenul, trimițându-l în stare de vapori, împreună cu HCl și aer, peste un catalizator de *clorură* cuprică, asemănător celui folosit în procedeul clasic de produs clor după Deacon:



În faza a doua se face hidroliza clorbenzenului, cu vapori de apă, peste un catalizator de oxid de aluminiu, la 425°:



Acidul clorhidric format se reintroduce în proces.

5. Izvoare importante pentru obținerea *fenolului*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, și a derivaților săi metilați, *o*-, *m*- și *p*-*cresolii*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$, sunt gudroanele cărbunilor de pământ, gudroanele de cărbune brun și, într-o măsură redusă, cele obținute la distilarea lemnului. În gudroanele de temperatură înaltă se găsesc fenoli relativ puțini, însă printre ei predomină fenolul, mai prețios. În gudroanele de temperatură joasă, proporția de fenoli este mai mare (20–50% în unele fracțiuni), dar conținutul

în fenol este scăzut; în schimb se găsesc mulți cresoli și xilenoli (dimetil-fenoli),

Fenolii se izolează din fracțiunile de gudroane care-i conțin (v. p. 326) prin dizolvare în hidroxid de sodiu și precipitare cu acizi. Diverșii fenoli se separă apoi prin distilare fracționată.

Proprietăți fizice. Fenolii monohidroxilici sunt substanțe solide, frumos cristalizate, cu miros intens și caracteristic. Pot fi distilați la presiunea atmosferică. În apă sunt puțin solubili; în alcool și eter se dizolvă ușor. Densitatea fenolilor este mai mare decât a apei.

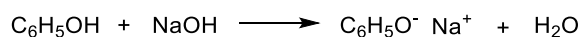
Proprietăți chimice. 1. *Aciditatea fenolilor.* Fenolii, spre deosebire de alcooli, au caracterul unor acizi slabi. Astfel fenolul simplu (având constanta de ionizare $K = 1,7 \cdot 10^{-10}$) este un acid mai slab decât acidul carbonic și hidrogenul sulfurat, și mult mai slab decât acizii organici carboxilici (v. p. 746), dar considerabil mai tare decât alcoolii monohidroxilici.

T a b e l a 33

Constante fizice ale fenolilor

		p.t., °	p.f., °
Fenol	C ₆ H ₅ OH	43	183
<i>o</i> -Cresol	CH ₃ —C ₆ H ₄ — OH	30	191
<i>m</i> -Cresol	—	4	203
<i>p</i> -Cresol	—	36	200
α-Naftol	C ₁₀ H ₇ OH	94	280
β-Naftol	—	122	286

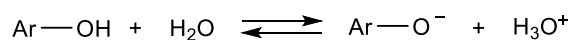
Spre deosebire de alcooli, fenolii se dizolvă în hidroxizi alcalini în soluție apoasă și dau *fenoxizi*:



Fiind sărurile unor acizi slabi cu baze tari, fenoxizii metalelor alcaline sunt parțial hidrolizați în soluție apoasă. Din această cauză soluțiile fenoxizilor au reacție bazică. Prin evaporarea acestor soluții se obțin fenoxizii în stare uscată.

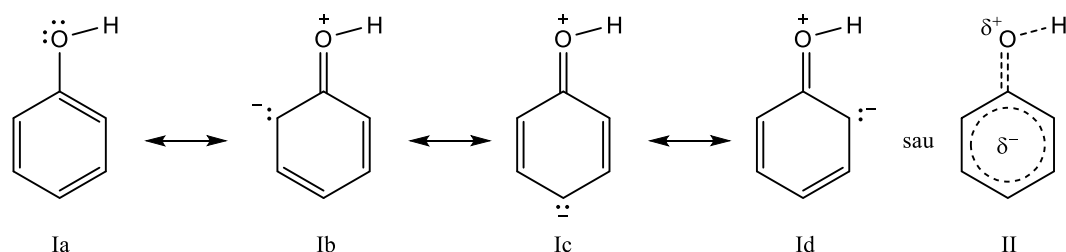
Din fenoxizi se pot pune în libertate fenolii, prin acidulare, chiar cu acizi slabi, cum este acidul carbonic (bioxidul de carbon). Cu ajutorul acestei reacții se pot separa fenolii de acizii organici inferiori (formic, acetic) care nu sunt puși în libertate de acidul carbonic.

Faptul că fenolii sunt acizi mai tari decât alcoolii, adică faptul că echilibrul:

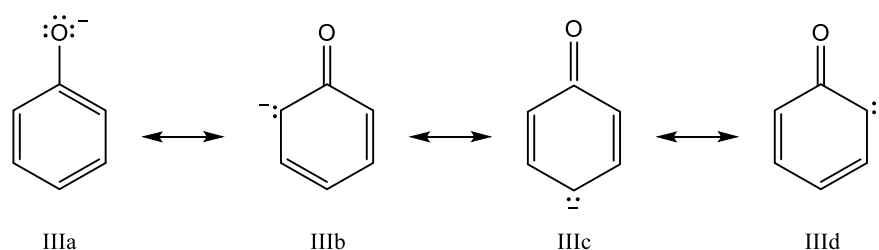


este deplasat mai spre dreapta la fenoli decât la alcooli, se datorește unor efecte de conjugare. Pe de o parte, în fenolul neionizat, electronii neparticipanți ai oxigenului sunt conjugați cu electronii π ai nucleului aromatic. Prin această conjugare oxigenul se pozitivează și, prin urmare, se desparte mai ușor de protonul său. Aceasta se poate reprezenta,

în modul cunoscut, prin formule ca Ia-d sau II:



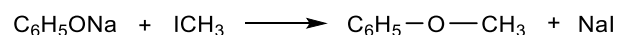
Pe de altă parte, în ionul de fenoxid, rezultat din ionizarea grupei OH, se produce o conjugare asemănătoare aceleia din fenolul liber, dar mult mai avansată:



Datorită acestei difuzări a sarcinii ionice întregi în tot sistemul conjugat, sarcina este mai puțin localizată la oxigen, în comparație cu ionii alcoxid, $R-O^-$. Prin aceasta tendința ionului de fenoxid de a se combina cu protonul este micșorată (ionul de fenoxid este o bază mai slabă decât un ion de alcoxid). Efectele de conjugare atât din fenolii nedisociați cât și din anionii de fenoxid acționează deci în același sens, favorizând ionizarea.

Datorită acestor efecte de conjugare, care conferă legăturii C—OH un oarecare caracter de dublă legătură, grupa OH din fenoli este mult mai greu de înlocuit, de ex. cu halogeni, decât în alcooli.

2. *Derivații grupei OH. Eterii fenolilor* se obțin prin tratarea fenoxizilor de metale alcaline, cu halogeno-alcani sau cu sulfați de alchil:



Grupa hidroxil a fenolilor cu nucleu benzenic nu se eterifică direct, prin încălzire cu alcooli în prezență de catalizatori acizi, cum se eterifică alcoolii. (Naftolii fac excepție, v. p. 352.)

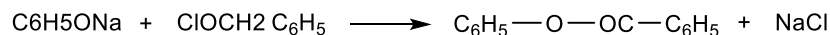
Esterii fenolilor se obțin prin încălzirea fenolilor cu cloruri acide:



Prezența unei amine terțiare, cum este piridina, accelerează mult reacția care, în acest caz, are loc la temperatură joasă.

O altă metodă adeseori întrebuințată (metoda Schotten-Baumann) constă în tratarea unei soluții de fenol în hidroxid de sodiu (care conține deci fenoxid de sodiu) cu clorura acidă. Din

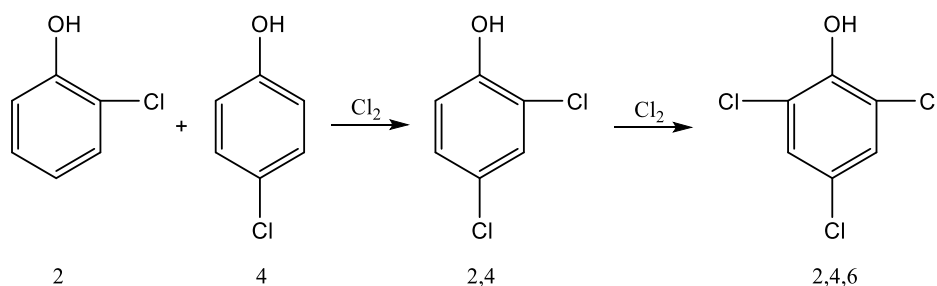
fenol și clorură de benzoil se obține benzoatul de fenil:



Despre esterificarea directă a fenolilor, v. p. 795.

3. *Reacții de substituție la nucleu.* Au fost descrise mai sus o serie de reacții ale grupei funcționale OH. În clasa fenolilor sunt însă caracteristice și reacțiile nucleului aromatic, în special reacțiile de substituție. Acestea au loc mult mai ușor decât la hidrocarburile aromatice. Nitrarea fenolului se poate realiza cu acid azotic diluat, în timp ce la benzen este necesar un amestec de acid azotic și acid sulfuric. Grupa OH este deci un substituent care activează nucleul în care se află. Noii substituenți intră în pozițiile *orto* și *para* față de hidroxilul fenolic.

Prin clorurarea fenolului se obține un amestec de *orto*- și *para*-clorfenol. Dacă se continuă clorurarea se formează 2,4-diclorfenol, iar clorurarea înaintată duce la 2,4,6-triclorfenol:



Și ultimii doi atomi de hidrogen din nucleu pot fi înlocuiți cu clor, dar numai în prezență de catalizatori de clorurare (FeCl_3 , AlCl_3 , v. p. 333). Bromurarea decurge în mod asemănător.

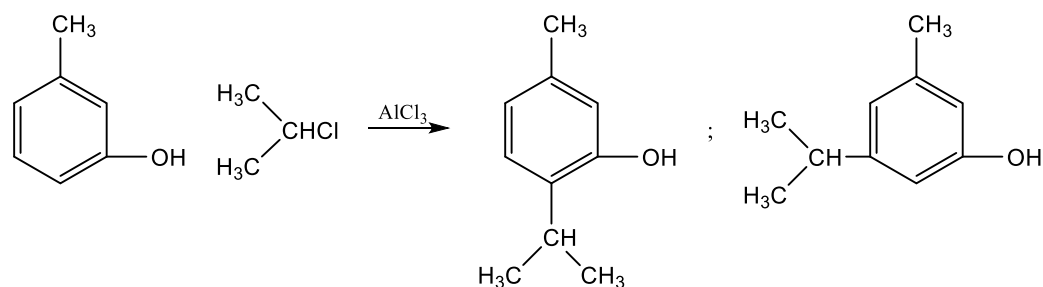
Ionul de fenoxid este mult mai reactiv decât fenolul neionizat. Prin adăugare de apă de brom într-o soluție de fenoxid de sodiu, se precipită instantaneu, la rece, direct, 2,4,6-tribromfenolul, sub forma unui precipitat alb insolubil și nu se obțin derivații mono- și dihalogenați, ca din fenolul liber. Reacția este cantitativă și servește la dozarea fenolului.

Nitrarea fenolului duce la un amestec de *o*- și *p*-nitrofenol, care trece, prin continuarea nitrării, în 2,4-dinitrofenol și în 2,4,6-trinitrofenol sau acid picric. Nitrarea naftolilor nu se poate realiza direct, din cauza intervenției supărătoare a proprietăților oxidante ale acidului azotic.

Sulfonarea fenolului duce la un amestec de acizi *orto*- și *para*-fenolsulfonici. Prin încălzirea îndelungată a acestui amestec are loc o transformare a derivatului *orto*- în cel *para*-substituit (v. explicația acestei transpoziții, p. 531).

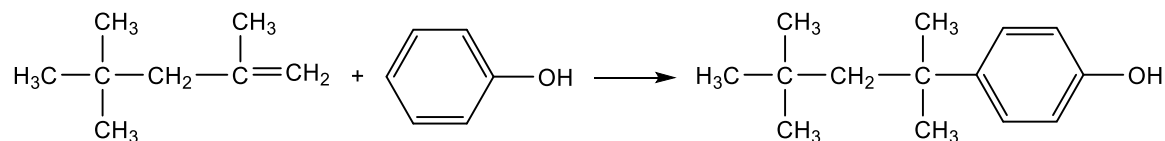
4. Fenolii pot fi *alchilați la nucleu prin reacția Friedel-Crafts*. Structura produșilor obținuți depinde, în unele cazuri, de condițiile de lucru. Așa de ex., reacția dintre *m*-cresol și clorura de izopropil duce, la -10° , predominant la *timol* (3-metil-6-izopropilfenol); la $+30^\circ$, se formează mai

ales *meta*-derivatul izomer:



Reacția are loc mult mai ușor decât în cazul benzenului. Cu clorurile de *tert*-butil și *tert*-amil, alchilarea fenolului are loc chiar fără catalizator, prin simplă încălzire la 60–100°.

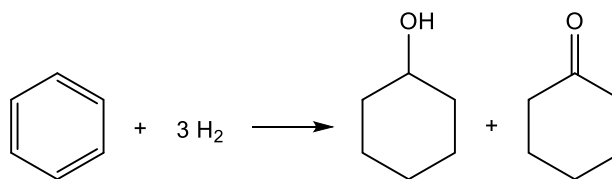
Nucleul fenolic poate fi alchilat, în mod asemănător, cu alcooli, mai ales secundari sau terțiari, sau cu alcool benzilic, precum și cu alchene, în prezența acidului sulfuric, a fluorurii de bor sau a clorurii de aluminiu. Cu izobutenă, în prezența acidului sulfuric, se obține *p-tert*-butilfenolul, *p*-(CH₃)₃C–C₆H₄OH și 2,4,6-tri-*tert*-butilfenolul. Ultimul servește ca antioxidant pentru benzina de cracare și diferiți monomeri vinilici. Prin alchilarea fenolului cu diizobutenă și o urmă de acid sulfuric, la 120°, se obține *p*-izooctilfenolul, care este utilizat ca materie primă pentru fabricarea detergenților neionici (p. 824):



Dacă se efectuează reacția aceasta la 140°, se obține *p-tert*-butilfenolul, molecula de diizobutenă depolimerizându-se la izobutenă.

Diferită prin mecanismul ei este reacția de alchilare a fenolilor sub formă de fenoxizi cu halogenuri de alchil reactive, cum sunt halogenuri de alil, de benzil și de *tert*-butil, în dizolvanți inerti, de ex. în toluen la fierbere. Grupele alchil intră practic numai în pozițiile *orto* (L. Claisen, 1925).

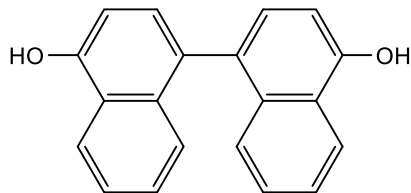
5. *Hidrogenarea catalitică* a fenolilor se poate efectua fie prin metoda Sabatier-Senderens, în fază gazoasă, la cca. 180°, peste nichel, fie în fază lichidă, cu hidrogen sub presiune. Din fenol se obține *ciclohexanol*, alături de *ciclohexanonă*:



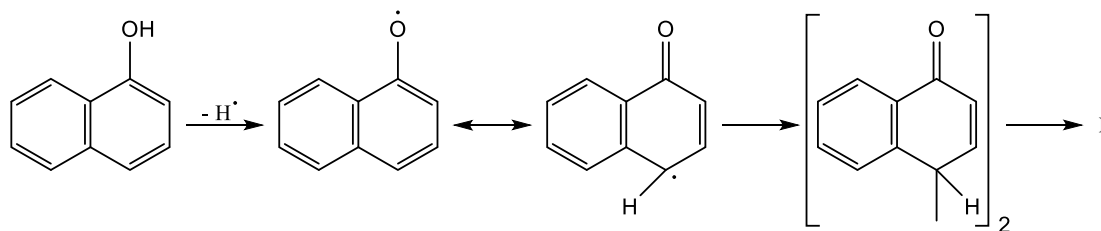
6. Fenolii dau cu clorură ferică (proaspăt dizolvată, nehidrolizată), în soluție apoasă, o *reacție de culoare*, datorită formării compusului $C_6H_5OFeCl_2$ sau, mai exact, a ionului colorat $C_6H_5OFe^{2+}$. Reacția aceasta servește la recunoașterea analitică, calitativă, a fenolilor: fenolul dă o colorație roșievioletă, cresolii albastră, iar alți fenoli verde.

7. *Oxidarea fenolilor.* Fenolii sunt sensibili față de agenții oxidanți, care îi transformă de obicei într-un amestec complex din care nu se pot izola decât cu greu produși definiți.

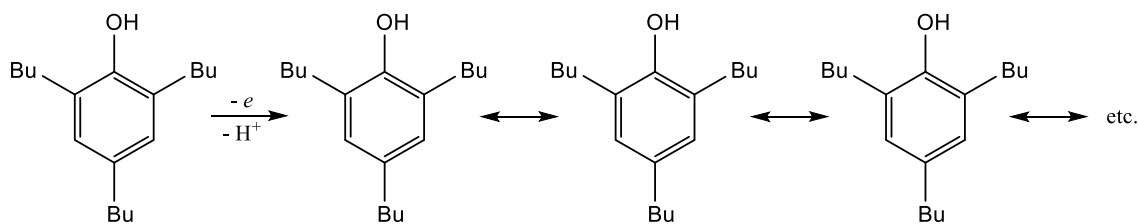
Clorura ferică (și alți agenți oxidanți slabi) exercită asupra unora dintre fenoli o acțiune dehidrogenantă. Astfel, din α -naftol se obține 4,4'-dihidroxi-1,1'-dinaftilul, cu formula alăturată (I). Din β -naftol se formează, în mod similar, 2,2'-dihidroxi-1,1'-dinaftilul (A. Dianin, 1873).



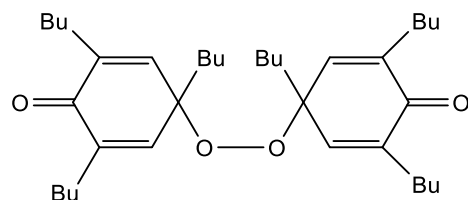
Oxidantul atacă, foarte probabil, atomul de hidrogen al grupei hidroxil, dând un radical liber, care se dimerizează (R. Pummerer):



8. *Radicali liberi de echilibru cu centru radicalic la oxigen.* Pornindu-se de la constatarea că grupa *terț*-butil, foarte voluminoasă, stabilizează radicalii liberi prin împiedicarea recombinației (p. 283), s-a obținut un radical liber stabil, cu centru radicalic la oxigen, prin oxidarea 2,4,6-tri-*terț*-butilfenolului, cu bioxid de plumb în eter sau cu o soluție de fericianură de potasiu în apă (D. Cook și R. C. Woodworth, 1953; E. Müller, 1956):



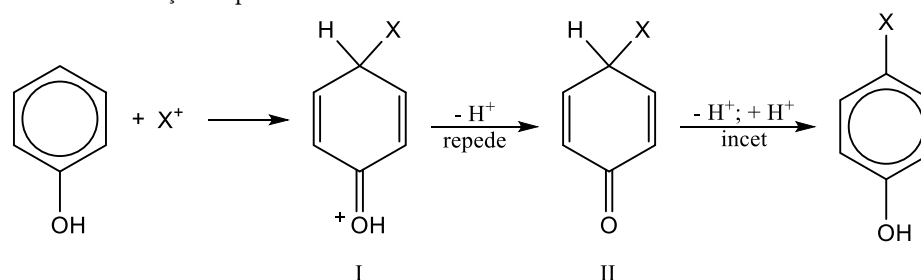
Radicalul liber tri-*terț*-butilfenoxil obținut, de culoare albastră, nu are tendință de a se dimeriza, dar reacționează imediat cu oxigenul, dând un peroxid galben cu structură chinoidă:



Prin măsurarea susceptibilității paramagnetice s-a arătat că radicalul liber există în soluție ca monomer. În stare solidă se formează însă un dimer incolor, probabil o pereche de ioni rezultată din transferul unui electron între doi radicali.

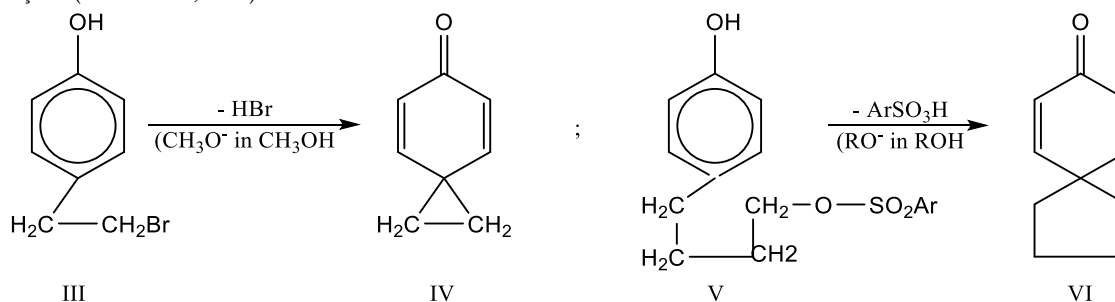
Mecanismul reacțiilor de substituție ale fenolilor. Reactivitatea mult mărită a fenolului față de benzen, în reacțiile de substituție, se datorește densității de electroni crescute în pozițiile *orto* și *para*, din cauza conjugării cu electronii neparticipanți de la oxigen. Această conjugare este mai avansată la ionul de fenoxid (v. mai sus).

Grupa HO mai contribuie însă și în alt mod la ușurarea substituției, și anume prin stabilizarea intermediarului substituției aromatice. Conform teoriei substituției aromatice (p. 336) se formează întâi I care însă pierde imediat un proton de la oxigen (poate chiar sincron cu adăugarea reactantului electrofil X^+) dând II. Din ionul de fenoxid se formează direct II (sau izomerul său cu X în *orto*). Intermediarul II, fiind o moleculă neutră, este mai stabil decât intermediarul ionic al substituției la benzen care, fiind un acid conjugat al unei hidrocarburi aromatice (un acid foarte tare), are tendința să elimine foarte ușor un proton:



Sunt diferite dovezi în sprijinul acestei interpretări. Astfel, la iodurarea 2,4,6-trideutero-fenolului s-a măsurat o viteză de reacție de patru ori mai mică decât la iodurarea fenolului simplu (E. Grovenstein, 1957). Acest efect izotopic arată că, la substituția fenolului, contrar celor observate la substituția benzenului, ruperea legăturii C—H are loc mai încet decât formarea legăturii C—X.

La solvoliza unor bromuri sau aril-sulfonați cu structură de tipul III, respectiv V, au fost izolați compușii spiranici IV și VI (S. Winstein, 1957):



Formarea acestor compuși fusese prevăzută înainte ca ei să fie izolați, pe baza unor cercetări cinetice ale reacțiilor respective. Compusul IV este nestabil și dă cu CH_3O^- , prin deschiderea inelului ciclopropanic, eterul corespunzător formulei III.

Reprezentanți mai importanți ai clasei. Fenolul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, (p.t. 43° , p.f. 183°), cel mai important reprezentant al clasei, este produs industrial în mare cantitate prin procedeele expuse mai sus.

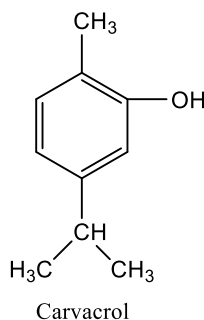
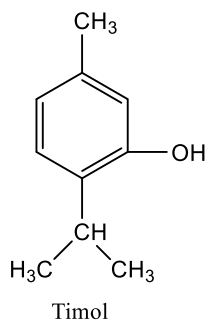
Fenolul formează cristale incolore, care la aer se colorează roșiatic prin oxidare. Fiind higroscopic se transformă, cu apa pe care o absoarbe din atmosferă, într-un lichid mai dens decât apa, care este o soluție de apă în fenol. Acest lichid nu se amestecă cu apă puțină, dar se dizolvă în apă mai multă. Fenolul este solubil în alcool, glicerină, eter și benzen, în orice proporție.

Principalele utilizări industriale ale fenolului sunt: în industria rășinilor artificiale (bachelită), a coloranților și a medicamentelor (acid salicilic). Introdus în organism este toxic; pe piele produce arsuri.

Metil-fenolii (*o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol) se obțin din gudroanele cărbunilor de pământ sub forma unui amestec, *cresolul brut*, din care separarea *o*-cresolului se realizează prin distilări

repetate; separarea *m*-cresolului de *p*-cresol nu reușește însă decât pe cale chimică. Cresolii servesc la fabricarea bachelitei și ca antiseptici, de obicei sub formă de emulsie, cu o soluție de săpun în apă (lysol, creolină). Cresolii au proprietăți bactericide mai puternice decât fenolul. Acțiunea antiseptică crește, la omologii fenolului, cu lungimea catenei laterale. Ea atinge un maxim la catenele *n*-pentil și *n*-hexil (în diverse serii), apoi scade din nou la derivații cu catene laterale mai lungi.

Timolul, 3-metil-6-izopropilfenol (p.t. 52°, p.f. 232°), se găsește, alături de cimen, în uleiul de „cimbru adevărat” sau lămâioară (*Thymus vulgaris*) și în alte uleiuri eterice. Se prepară sintetic din *m*-cresol și clorură de izopropil sau alcool izopropilic, în modul semnalat mai sus. Servește ca dezinfectant slab.

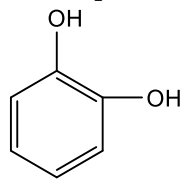


Carvacrolul (p.t. 1°, p.f. 236°), izomer cu timolul, se găsește în uleiul de chimion și de cimbru de grădină (*Satureja hortensis*).

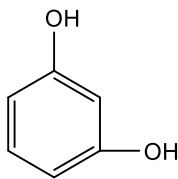
α -Naftolul și mai ales β -naftolul sunt intermediari mult întrebuințați în industria coloranților.

5. FENOLI POLIHIDROXILICI

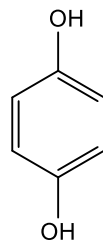
Fenolii di- și trihidroxilici, derivând de la benzen, sunt substanțe solide, frumos cristalizate, cu următoarele numiri și puncte de topire:



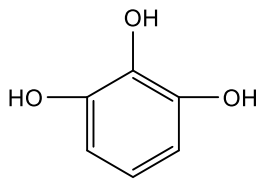
Pirocatechina
p.t. 104°



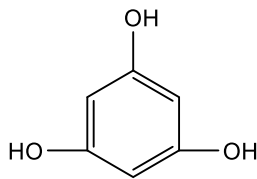
Resorcina
p.t. 114°



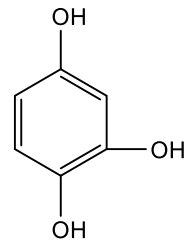
Hidrochinona
p.t. 169°



Pirogalol
p.t. 132°



Floroglucina
p.t. 218°



Hidroxihidrochinona
p.t. 140°

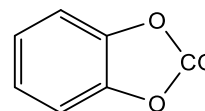
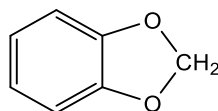
Fenolii polihidroxilici se obțin fie prin aplicarea metodelor generale descrise în capitolul precedent, fie prin unele metode speciale. Fenolii polihidroxilici nu se găsesc în stare liberă în natură; se întâlnesc însă, în regnul vegetal, numeroși derivați ai lor, substituiți în nucleu și la grupele hidroxil (eteri).

Fenolii polihidroxilici se pot distila, respectiv sublima. Sunt ușor solubili în apă și alcooli, datorită grupelor hidroxil; sunt greu solubili în hidrocarburi.

Reacțiile fenolilor polihidroxilici se aseamănă cu ale fenolilor monohidroxilici; reactivitatea lor este însă mai mare. Toți sunt ușor oxidabili, mai ales în mediu alcalin. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea unora dintre ei (pirocatechina, hidrochinona, pirogaloalul) ca revelatori fotografici. Producții de oxidare nu au putut fi identificați întotdeauna.

Pirocatechina se obține din taninurile catechinice, prin distilare uscată. Se prepară sintetic din *o*-clorfenol sau din acidul fenol-*o*-sulfonic, prin topire alcalină. Se oxidează ușor, și anume reduce soluția amoniacală de argint, la rece, și soluția Fehling, la cald. Unele substanțe mult răspândite în natură, cum este lignina, sunt derivați ai pirocatechinei.

O proprietate caracteristică a pirocatechinei și, în general, a fenolilor orto-dihidroxilici este formarea de combinații ciclice prin participarea ambelor grupe hidroxil. Așa de ex., prin tratare cu diiodmetan, CH_2I_2 , în soluție alcalină, se obține un eter ciclic, eterul metilenic al pirocatechinei; cu fosgen, COCl_2 , se realizează în mod asemănător o esterificare și se obține carbonatul pirocatechinei:

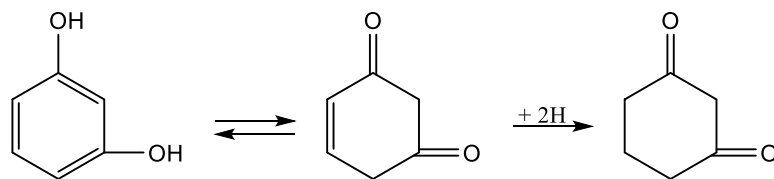


O formulă ciclică asemănătoare are și fenoxidul de plumb, insolubil, al pirocatechinei, care servește la separarea acestei substanțe de alți fenoli dihidroxilici. Pirocatechina mărește conductibilitatea unei soluții apoase de acid boric prin formarea unui acid complex (v. p. 461).

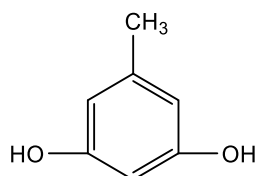
Resorcina se prepară prin topirea alcalină a acidului *m*-benzendisulfonic, obținut direct prin sulfonarea benzenului (v. p. 529). Are acțiune reducătoare asupra soluției amoniacale de argint, însă numai la cald. Resorcina ia ușor parte la reacții de substituție. Pe asemenea reacții se bazează întrebuințarea ei ca materie primă în industria coloranților („Ftaleine“).

În unele reacții ale ei, resorcina se comportă ca și cum ar avea o formulă tautomeră (formă cetonică), rezultată din migrarea a doi atomi de hidrogen și transformarea a două grupe $\text{C}-\text{OH}$ în $\text{C}=\text{O}$. Așa de ex., resorcina se poate hidrogena ușor cu amalgam de sodiu (ca și alte cetone 1,2-nesaturate, v. p. 725).

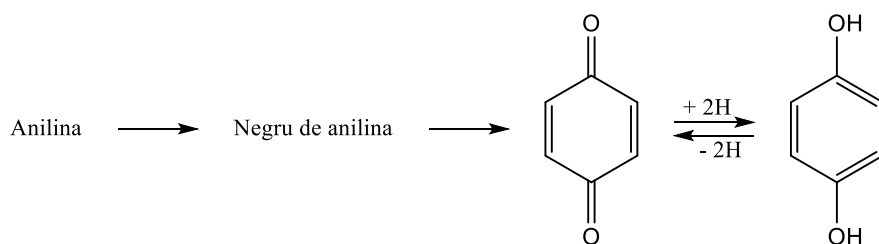
În această reacție se adăunează doi atomi de hidrogen și se obține dihidroresorcina sau 1,3-ciclohexandiona:



Orcina, 5-metilresorcina, omologul metlic al resorcinei, se găsește în lichenii din genurile *roccella* și *lecanora*. Ea este substanța de bază a doi coloranți cunoscuți din evul mediu, orseille și turnesol.



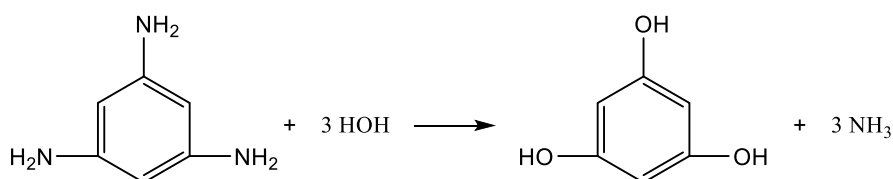
Hidrochinona se obține prin reducerea chinonei care, la rândul ei, se prepară din anilină, printr-o reacție complicată de oxidare:



Prin dehidrogenare, cu agenți oxidanți slabi, hidrochinona trece ușor, reversibil, în chinonă. Această reacție se produce și la tratarea hidrochinonei cu clorură ferică: în loc de reacția de culoare caracteristică, intensă, a fenolilor, apare culoarea galbenă a chinonei. Hidrochinona reduce soluția amoniacală de săruri de argint, chiar la temperatura camerei.

Pirogalolul se formează la distilarea uscată (decarboxilare) a acidului galic (vol. II) și a taninurilor derivând de la acest acid. Este dintre toți fenolii polihidroxiliei cel mai ușor oxidabil. Soluția sa alcalină absoarbe repede și cantitativ oxigenul molecular și servește pentru acest scop în analiza gazelor.

Floroglucina se prepară cel mai bine din 1,3,5-triaminobenzen, prin încălzire cu acid clorhidric:

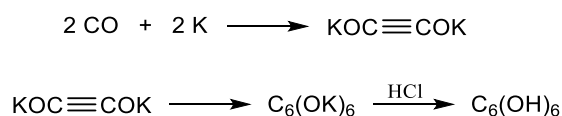


Această metodă de înlocuire a grupei NH_2 prin OH nu se poate aplica la monoaminele benzenului, cum este anilina. Ea dă însă rezultate bune la diamine (de ex. la *o*-fenilendiamină, care trece în pirocatechină) și la triamine.

Hidroxihidrochinona se prepară din chinonă (v. vol. II).

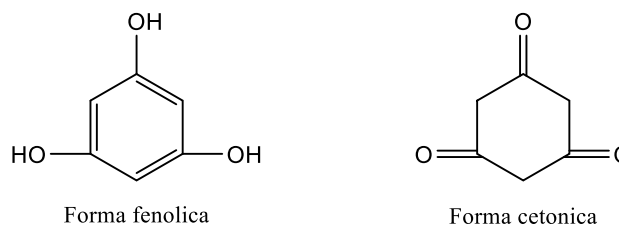
Fenolii tetra- și pentahidroxilici sunt cunoscuți, dar lipsiți de importanță.

Hexahidroxibenzenul, $\text{C}_6(\text{OH})_6$, se obține, sub forma combinației potasice, printr-o curioasă reacție de polimerizare, la trecerea oxidului de carbon peste potasiu metalic încălzit. Se formează inițial așa-numitul potasiu-carbonil, în realitate acetilendiolat de potasiu, o pulbere galbenă explozivă, care poate fi obținută și din oxid de carbon și potasiu dizolvat în amoniac lichid. Structura a fost determinată prin difracția razelor X (Weiss și Büchner, 1963):

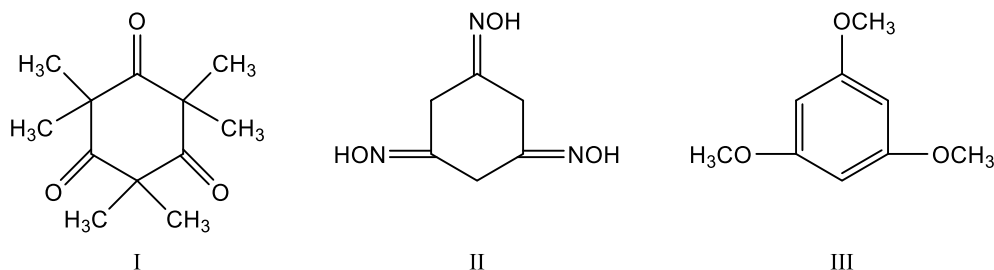


Hexahidroxibenzenul se descompune pe la 200° fără a se topi. Se oxidează ușor în soluție alcalină. Prin hidrogenare catalitică dă inozitol.

Tautomeria fenolilor. *a.* La floroglucină se observă, mai mult decât la resorcină, tendința de a forma derivați provenind de la o formă cetonică ipotetică, 1,3,5-ciclohexantriona.



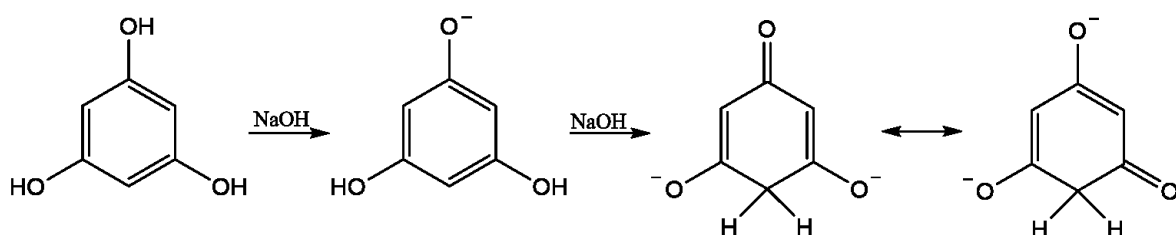
Așa de ex. prin tratarea floroglucinei, în soluție alcalină, cu iodură de metil, nu se obține eterul metilic, ca la ceilalți fenoli (v. p. 492), ci grupele metil se fixează pe rând la atomii de carbon, până la metilare completă, obținându-se un hexametil-derivat cu formula I. O altă reacție, în care floroglucina se comportă ca o cetonă, este condensarea cu hidroxilamină, care este un reactiv caracteristic al cetonelor. Se obține, în acest caz, trioxima ciclohexantrienei (II):



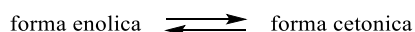
Se cunosc însă și derivați ai formei fenolice a floroglucinei. Astfel, prin metilare cu diazometan se obține un eter trimetilic (III), iar prin acetilare se formează esterul triacetic.

După cum se vede, floroglucina reacționează în unele cazuri ca și cum ar avea o formulă fenolică, în altele o formulă cetonică. Ea se comportă deci ca și când ar fi formată dintr-un amestec de două forme tautomere (fenolică și cetonică).

Prin măsurători de rezonanță magnetică nucleară s-a stabilit că ionul de fenoxid obținut din floroglucină și un mol de hidroxid alcalin este aromatic, în timp ce adăugarea a doi moli de hidroxid duce la un ion cu structura unei dien-one (Highet și Batterham, 1963):

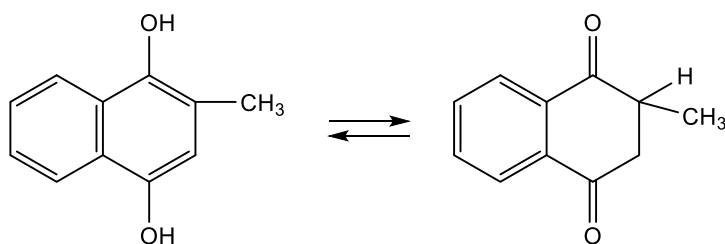


b. Prin studiul unor substanțe tautomere, în special al tautomerilor ceto-enolici (p. 356), s-a stabilit că între forma enolică și forma cetonică (izolabile în anumite condiții) se stabilește un echilibru:



La floroglucină și la ceilalți fenoli derivând de la benzen (fenoli mononucleari) nu s-a putut dovedi existența unei forme cetonice, în amestec cu o formă fenolică. Spectrul de absorbție în ultraviolet al floroglucinei este aproape identic cu al eterului trimetilic (III), formulat mai sus, de unde rezultă că structura floroglucinei este cea care corespunde formulei fenolice. Nu este însă exclus ca floroglucina să conțină, în echilibru cu forma fenolică, cantități foarte mici din forma cetonică, nedecelabile prin metodele folosite până în prezent.

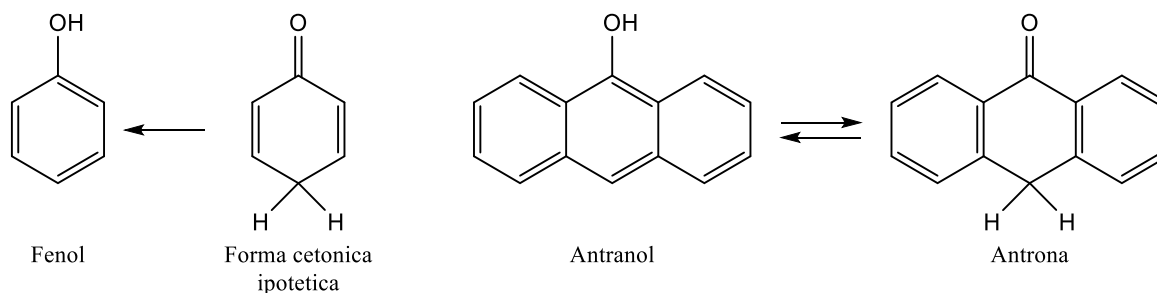
La unii fenoli dihidroxilici ai naftalinei au fost izolate asemenea forme cetonice. Astfel, 1,4-dihidroxinaftalina și derivații ei se transformă, la topire, într-o formă cetonică, până la stabilirea unui echilibru (cu 17% formă cetonică, în cazul următor):



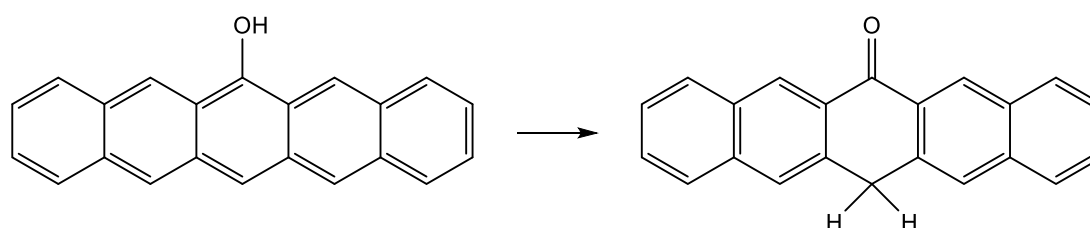
c. *Tautomeria hidroxi-acenelor.* La fenolii monohidroxilici ai benzenului nu se cunosc forme cetonice de tipul formulat mai jos. Formele fenolice sunt mult mai stabile decât formele cetonice, din cauza energiei de conjugare (aromatică) mult mai mare a celor dintâi. Chiar la un fenol trihidroxilic, cum este floroglucina, echilibrul este mult deplasat spre forma fenolică, așa cum s-a arătat. Nici la naftolii monohidroxilici nu se pot izola forme cetonice, dar asemenea forme există la naftolii dihidroxilici.

Abia la hidroxiantraceni, forma fenolică, *antranolul*, este aprox. la fel de stabilă ca forma cetonică, *antrona*: în soluție se stabilește un echilibru între ambele forme. La antronă, suma energiilor de conjugare ale celor două inele

benzenice adevărate (stabilizate încă și mai mult prin conjugare cu grupa CO) egalează sau chiar întrece puțin energia de conjugare a inelului antracenic:



Acest efect este mai pronunțat la hidroxitetracen](v. p. 365), unde forma cetonică nu arată decât o slabă tendință de a enoliza; la pentacen forma cetonică este singura existentă:

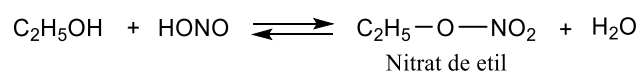


6. ESTERII ACIZILOR ANORGANICI OXIGENAȚI

Derivați funcționali se numesc acele combinații care se formează prin eliminarea unei molecule de apă, între grupa funcțională a unei molecule organice și o altă moleculă. Prin hidroliză, derivații funcționali regenerează combinația primitivă.

Esterii sunt combinațiile care iau naștere prin eliminarea unei molecule de apă între un alcool și un acid. Potrivit acestei definiții, combinațiile care se obțin în reacția dintre un alcool și acid clorhidric, bromhidric sau iodhidric (p. 425) sunt esterii acestor acizi. În realitate, reacțiile compuşilor monohalogenati se aseamănă mult cu ale esterilor acizilor anorganici oxigenați. În capitolul de față vor fi tratați numai aceștia din urmă. (Despre esterii acizilor organici, v. cap. „Derivați funcționali ai acizilor carboxilici“.)

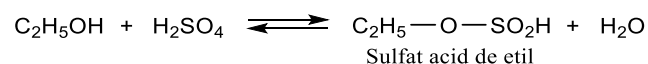
Metode de preparare. 1. Metoda generală de preparare a esterilor este combinarea directă a alcoolilor cu acizi:



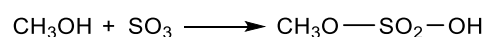
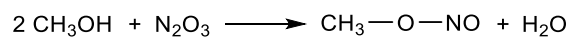
Reacția este reversibilă și, în consecință, randamentul nu este cantitativ decât dacă, printr-un mijloc oarecare, se strică echilibrul. Acest lucru se poate atinge fie distilând din amestec esterul],

pe măsură ce se formează (dacă este destul de volatil), fie întrebuințând una din componente în exces.

Acizii bibazici tratați cu alcoolii dau esteri-acizi:

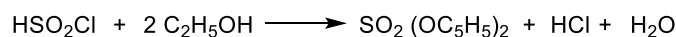
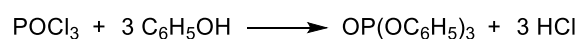
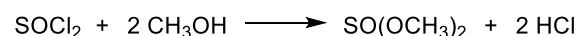
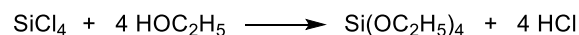


2. În locul acizilor se pot întrebuința anhidridele lor: din trioxid de azot și metanol se obține nitritul de metil; din trioxid de sulf și același alcool, sulfatul acid de metil:



3. Prin aditia acizilor la dubla legătură alchenică se obțin esteri (v. p. 252 și 423).

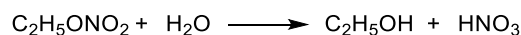
4. Prin tratarea derivaților halogenați ai nemetalelor sau ai acizilor anorganici, cu alcoolii, se formează esteri:



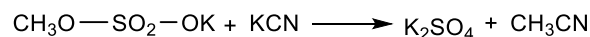
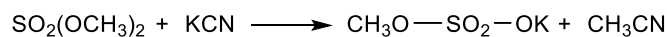
Proprietăți. 1. Esterii neutri ai acizilor anorganici sunt combinații neionice : solubilitatea lor în apă este foarte mică, iar soluțiile nu conduc curentul electric. Termenii inferiori ai seriei sunt, în majoritatea cazurilor, lichide distilabile fără descompunere. Punctul de fierbere al esterilor este mai scăzut decât al acizilor din care provin, iar la esterii acizilor monobazici, este mai scăzut și decât al alcoolilor.

2. Esterii-acizi proveniți din acizi bi- sau polibazici, cum este de ex. sulfatul acid de etil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—SO}_2\text{—OH}$, sunt solubili în apă și nu se pot distila fără descompunere (p. 247). Ei formează săruri: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—SO}_2\text{—ONa}$.

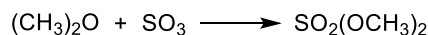
3. O reacție generală a esterilor este hidroliza, inversa reacției de formare. Reacția aceasta se produce la încălzire cu apă și este catalizată de acizi și de baze:



4. În multe reacții, esterii acizilor anorganici se comportă în mod asemănător cu derivații monohalogenai. Vom da aici un singur exemplu, reacția sulfatului de metil cu cianură de potasiu, care duce la un nitril (v. p. 428):



Esterii acidului sulfuric. Sulfatul de metil se obține cantitativ prin absorbția eterului metilic în trioxid de sulf:



sau din metanol și acid clorsulfonic. Această metodă din urmă se folosește și pentru prepararea sulfatului de etil.

Sulfatul de metil, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$, și *sulfatul de etil*, $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, sunt lichide distilabile, cu p.f. 189° , respectiv 202° . Servesc în mod curent ca agenți de alchilare, în locul iodurilor de metil și de etil, mai scumpe și mai greu de manipulat din cauza volatilității lor. O reacție caracteristică de alchilare este prepararea eterilor fenolilor (v. p. 507).

Sulfatul de metil este un toxic pulmonar puternic, cu atât mai de temut cu cât nu are miros caracteristic pronunțat.

Esterii acizi ai acidului sulfuric, așa cum se obțin prin reacția (reversibilă) directă dintre acid și alcoolii, nu se pot izola în stare liberă, pură, dar sărurile lor cu metalele alcaline sunt stabile. Comportarea lor a fost descrisă mai sus.

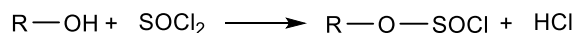
Sulfatul acid de octadecil, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-\text{SO}_2\text{H}$, se obține din alcool octadecilic (p. 444) și acid clorsulfonic. Sarea lui de sodiu se utilizează ca detergent.

Sulfatul acid de fenil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{SO}_2\text{H}$, se găsește sub forma sării de potasiu în urină, organismul folosindu-se de ea pentru eliminarea fenolului (toxic) provenit din degradarea oxidativă a proteinelor sau introdus accidental.

Esterii acidului sulfuros. La trecerea unui curent de SO_2 prin soluții alcoolice de metoxid sau etoxid de sodiu, se precipită sărurile de sodiu ale sulfiților de metil, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$, respectiv de etil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Na}$. Aceste săruri nestabile pierd ușor SO_a .

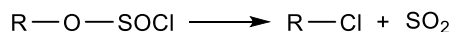
Clorura de tionil reacționează cu alcoolii în trei moduri diferite, dând fie clorosulfiți, fie compuși halogenați ai alchililor, fie sulfiți dialchilici, după condițiile de reacție aplicate.

a. Prin reacția dintre alcool și clorură de tionil, în proporție echimoleculară, *la rece*, se formează clorosulfiți de alchil:



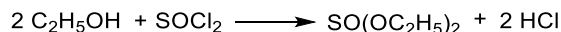
Clorosulfiții de alchili inferiori sunt lichide care se descompun imediat cu apa, dând alcoolul, SO_2 și HCl .

b. Încălziți peste 100° , clorosulfiții se descompun formând halogenura de alchil respectivă:



Aceeași halogenură de alchil se obține dacă se tratează alcoolul cu SOCl_2 , *fără răcire specială* sau în prezență de piridină (v. p. 425).

c. Prin tratarea clorurii de tionil, *la rece*, cu un exces de alcool, se obțin sulfiți de alchil:

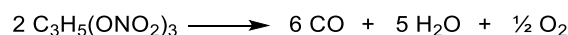


Sulfiții de alchil sunt lichide distilabile, insolubile în apă, cu miros de mentă. Sunt buni agenți de alchilare ai alcoolilor, fenolilor și acizilor, în mediu nealcalin.

Esterii acidului azotic se prepară prin acțiunea directă a acidului azotic asupra alcoolilor, în modul arătat mai sus. Nitratul de metil, CH_3ONO_2 , are p.f. 60° ; nitratul de etil, p.f. 86° . Nitrații de alchil sunt lichide incolore care pot fi distilate fără descompunere, dar explodează când se supraîncălzesc vaporii lor, ceea ce se poate întâmpla la sfârșitul distilării.

Tendința de a exploda este mai puternică la nitrații glicolilor și ai poliolilor. Cel mai cunoscut dintre acești compuși este *trinitratul glicerinei*, $\text{CH}_2\text{ONO}_2\text{—CHONO}_2\text{—CH}_2\text{ONO}_2$, numit impropriu *nitroglicerina*, care se prepară prin tratarea glicerinei, la 10° , cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric.

Trinitratul de glicerina este un lichid care la rece se solidifică (p.t. 11°). Aprins, arde cu flacără liniștită; prin încălzire bruscă la o temperatură optimă sau prin lovire, uneori chiar sub influența unor impurități (praf), explodează puternic. Explozia se datorește unei oxidări intramoleculare a atomilor de carbon și de hidrogen pe socoteala oxigenului din grupele de acid azotic. Producții acestei reacții sunt toți gazezi:



În stare lichidă, nitroglicerina nu poate servi ca exploziv, fiind prea sensibilă la șoc. Prin îmbibare, după propunerea lui Nobel (1867), în kieselgur, se obține *dinamita*, care este rezistentă la lovire și nu explodează decât sub influența unei capse de fulminat de mercur. Tot dinamite se numesc și amestecurile de nitroglicerina cu nitrotoluen, nitrat de amoniu și alte ingrediente în diverse proporții, întrebuințate azi pe scară întinsă, în locul dinamitei originale. Un asemenea amestec este gelul obținut prin dizolvarea coloidă a cca. 10% nitroceluloză în nitroglicerina. Așa-numita nitroceluloză, la rândul ei, este nitratul unui polihidroxi-derivat macromolecular, celuloza (vol. II). Nitratul pentaeritritolului, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, cu formula $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$, servește ca exploziv, sub numele de „pentrită”.

Esterii acidului azotos se formează, cu mare viteză de reacție, prin acțiunea acidului azotos sau a trioxidului de azot, asupra alcoolilor. Nitritul de metil este un gaz (p.f. -12°); nitritul de etil (p.f. 17°) și cel de izoamil (p.f. 96°) sunt lichide. Toți servesc ca agenți de „nitrozare”, în reacții care urmăresc introducerea grupei nitrozo în combinații organice. Respirați în cantități mici produc o dilatare bruscă a vaselor sanguine (înroșirea feței). În cantități mari sunt toxici.

Esterii acidului fosforic. Acidul ortofosforic poate forma mono-, di- și triesteri. Unii dintre monoesteri sunt foarte răspândiți în natură (de ex. monoesterul glicerinei, acidul glicerinfosforic, v. cap. „Grăsimi”) sau joacă un mare rol în transformări biologice importante, cum sunt degradarea zaharurilor în organism și fermentația alcoolică (vol. II).

Dintre triesteri au însemnătate tehnică fosfatul de butii, $\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, fosfatul de fenil $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, și mai ales fosfatul de *o*-cresil, $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, care se obțin prin reacția dintre oxiclorigură de fosfor și alcoolii sau fenolii respectivi. Servesc ca plastifianți la fabricarea lacurilor

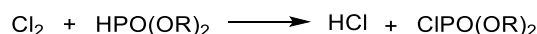
și a maselor plastice, din rășini sintetice și din nitroceluloză. Se disting, între altele, prin rezistența lor mare la lumină, dar sunt toxici.

Pirofosfatul de tetraetil, $(C_2H_5O)_2OP-O-PO(OC_2H_5)_2$, preparat din oxiclurură de fosfor și alcool la 140° (produși secundari HCl și C_2H_5Cl) se utilizează sub numele de TEPP sau Bladan, ca insecticid pentru protecția plantelor, cu același efect ca nicotina. Este foarte toxic și pentru animalele cu sânge cald.

Înrudită cu acest compus este *octametiltetramida-pirofosforică*, $(R_2N)_2OP-O-PO(NR_2)_2$, (în care $R = CH_3$), precum și octaetil-tetramida analoagă care servesc de asemenea ca insecticide, sub numele de Pestox. Aceste așa-numite „insecticide sistemice” pătrund prin rădăcină și prin frunze în suc la plante, care devine astfel toxic timp de câteva săptămâni pentru insectele ce se hrănesc cu acest suc prin înțepare, cum sunt păduchii de pe pomii fructiferi, varză, sfeclă etc. (Planta este însă toxică și pentru om în acest interval de timp.)

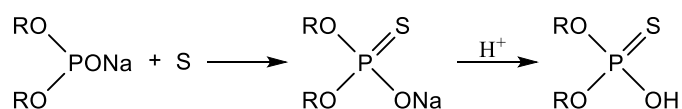
Esterii acidului fosforos. Prin tratarea triclorurii de fosfor cu alcooli primari sau secundari, în prezența unei baze (diotilanilină), se obțin *trialchil-fosfiți*, $P(OR)_3$. Aceștia se hidrolizează ușor dând *dialchil-fosfiți*, $P(OR)_2OH$. De aceea diaichil-fosfiții se obțin ușor din triclorură de fosfor și alcooli (fără bază).

Diaichil-fosfiții nu sunt, în realitate, fosfiți, ci *fosfonați*, $HP(O)(OR)_2$, adică derivați ai fosforului pentavalent (v, reacțiile lor p. 459). Prin tratare cu clor, diaichil-fosfiții trec în *dialchil-clorofosfonați*:

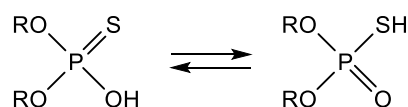


Clorul din acești compusi poate fi înlocuit cu fluor, prin reacție cu fluorură de sodiu. *Fluorofosfonatul de diizopropil*, $FPO(OR)_2$ (în care $R = (CH_3)_2CH$), un lichid cu p.f. $73^\circ/16$ mm, este descris ca una dintre cele mai toxice substanțe cunoscute.

Prin tratarea dialchil fosfiților cu sulf se obțin *acizi diaichil-tiofosforici*:

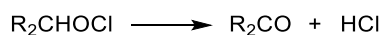


Acești compuși prezintă tautomerie (M. I. Kabacinic, 1957):



Un insecticid agricol mult utilizat sub numele de Paration, Tiofos sau E 605 este *esterul acidului tiofosforic*, $SP(OH)_3$, cu etanol și cu *p*-nitrofenol, $p-O_2NC_6H_4-O-P(S)(OC_2H_5)_2$ (Schrader).

Esterii acidului hipocloros se obțin din alcool, hidroxid de sodiu și clor, la rece. *Hipocloritul de metil*, CH_3OCl (p.f. 12°) și *hipocloritul de etil*, C_2H_5OCl (p.f. 36°), sunt lichide puternic mirositoare. Se descompun exploziv când sunt încălziți sau expuși la lumină, dând HCl și o aldehydă sau o cetonă:



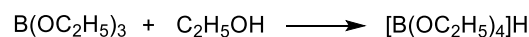
Esterii acidului percloric se obțin din perclorat de argint și ioduri de alchil. Sunt lichide uleioase insolubile în apă, explodând la încălzire sau lovire.

Esterii acidului silicic, $Si(OR)_4$, se obțin din tetraclorură de siliciu și alcool în modul arătat mai sus.

Silicatul de metil fierbe la 122° , iar silicatul de etil la 156° . Sunt lichide incolore, cu miros plăcut. Apa îi hidrolizează încet cu formare de alcool și acid silicic, care se deshidratează dând SiO_2 . Pe această proprietate se bazează întrebuințarea silicatlui de etil pentru fabricarea de chituri rezistente, de miezuri pentru turnătorie și pentru

protejarea tencuielilor cu un strat de silice.

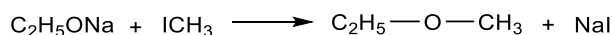
Esterii acidului boric se formează ușor prin încălzirea anhidridei borice, a clorurii de bor sau chiar a acidului boric (și H_2SO_4) cu un alcool. Esterii borici ai alcoolilor inferiori sunt volatili și ard cu flacără verde (recunoașterea analitică a acidului boric). Cu apa se hidrolizează ușor. *Boratul de metil*, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ și *boratul de etil*, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ sunt lichide cu p.f. 65° , respectiv 119° . Cu alcoolii formează complecși, care sunt acizi mult mai tari decât acidul boric:



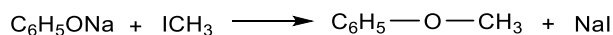
7. ETERI

Eterii sunt derivați funcționali ai compușilor hidroxicilici, care derivă formal din două molecule de alcool sau de fenol, prin eliminarea unei molecule de apă. Numele eterilor se formează adăugând cuvântul *eter* la numele radicalului, de ex. eter etilic pentru $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, sau considerându-i ca oxizi ai radicalilor respectivi, de ex. $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CH}_3$, metil-etil-oxid.

Metode de preparare. 1. Metoda generală de preparare, care poate servi și pentru obținerea eterilor micști, cu radicali diferiți, constă în tratarea alcoxizilor de sodiu sau potasiu cu compuși halogenați (A. Williamson, 1850):

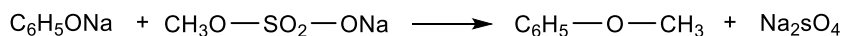
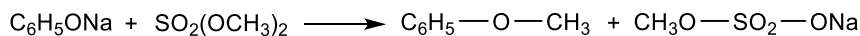


Metoda aceasta se aplică mai ales pentru a obține eterii fenolilor, fiindcă este singura posibilă în acest domeniu. Din fenoxid de sodiu și iodură de metil se obține eterul metilic al fenolului sau *anisolul*:

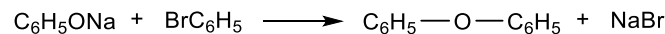


În mod asemănător, cu iodură de etil, se obține eterul etilic al fenolului, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$, sau *fenetolul*.

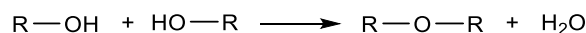
În locul iodurilor de alchil se întrebuințează cu succes sulfații respectivi, tot atât de reactivi:



Și eterii pur aromatici se obțin prin această metodă, însă mai greu, din cauza reactivității reduse a atomului de halogen legat de un nucleu aromatic. *Difenil-eterul*, difenil-oxidul, se formează prin încălzirea fenoxidului de sodiu uscat, cu brombenzen, la 210° , în prezența prafului de cupru (v. și p. 344), care catalizează reacția (F. Ullmann, 1905):



2. Eterii se obțin și prin reacție directă între două molecule de alcool, cu catalizatori acizi:



Reacția aceasta servește numai la prepararea eterilor simetrici, adică având ambii radicali identici. Ea nu poate fi aplicată la prepararea eterilor fenolilor, fiindcă în aceste combinații hidroxilul este prea strâns legat. Alcoolii cu hidroxil reactiv, cum sunt alcoolul benzilic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, și benzhidrolul, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, se eterifică foarte ușor, primul prin încălzire cu un acid mineral diluat, cel de-al doilea chiar fără catalizator (aparent).

Metoda are importanță practică pentru prepararea eterilor alcoolilor inferiori, în special a *eterului etilic*. Această substanță se obține prin încălzirea unui amestec de alcool cu acid sulfuric (4 părți la 9), la cca. $135\text{--}140^\circ$ și distilare. Se mai adaugă alcool pe măsură ce distilă eterul și apa formate.

După cum se vede, reactivii sunt aceiași ca la prepararea etenei (p. 247); raportul dintre ei este însă diferit și temperatura mai joasă.

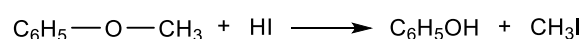
Reacția de eterificare directă se poate efectua și în cataliză heterogenă, trecând vapori de alcool, pe la $200\text{--}300^\circ$, peste Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , W_2O_6 sau alaun. Metoda dă rezultate bune mai ales la alcoolii care nu dau alchene prin deshidratare, cum este CH_3OH .

Proprietăți fizice. Eterii nu prezintă anomalii ale punctelor de fierbere, ca apa și alcoolii. Neconținând hidroxili, moleculele lor nu sunt asociate prin legături de hidrogen. Așa se explică de ce eterii inferiori au puncte de fierbere mai scăzute decât alcoolii respectivi, deși greutatea lor moleculară este mai mare: *eterul metilic*, $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$, este un gaz cu p.f. -24° , față de alcoolul metilic, un lichid cu p.f. $+65^\circ$; *eterul etilic*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$, are p.f. $+35^\circ$, față de alcoolul etilic 78° ; iar *anisolul*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_3$, 155° față de fenol, 183° .

Eterii au un miros plăcut, „eteric”. Cu apa nu se amestecă în orice proporție, ca alcoolii, dar cei inferiori se dizolvă în cantități mari, de ex. eterul etilic, la temperatura camerei, cca. 10%. Eterii superiori sunt mai puțin solubili. Eterii se dizolvă însă în multe, și, la rândul lor, dizolvă foarte multe substanțe organice. Densitatea lor este mai mică decât a apei.

Proprietăți chimice. 1. Eterii alcoolilor inferiori sunt stabili față de mai toți reactivii. Ei se hidrolizează foarte greu. Această inerție chimică este favorabilă întrebuințării lor ca dizolvanți în reacții chimice, căci nu iau parte la acele reacții.

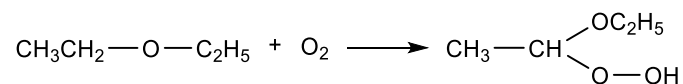
Eterii nu pot fi hidrolizați de catalizatori bazici și se deosebesc prin aceasta de esteri. Numai hidracizii puternici, ca acizii bromhidric și iodhidric, îi scindează. Reacția nu este o hidroliză propriu-zisă, ci o acidoliză:



În chimia analitică se utilizează această reacție pentru a determina grupa metoxil, OCH_3 , sau etoxil OC_2H_5 , în eterii fenolici (metoda Zeisel). Prin tratarea substanței cu acid iodhidric concentrat se degajă cantitativ iodmetan, respectiv iodetan, care se distilă și se dozează apoi cu azotat de argint.

Eterii aromatici de felul difenil-eterului, $(C_6H_5)_2O$, nu se pot scinda nici cu acid iodhidric.

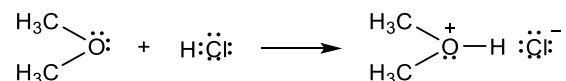
2. Eterii alifatici sunt autoxidabili. Eterul etilic conservat mai mult timp în contact cu aerul, mai ales la lumină, conține peroxizi ce pot da naștere la explozii în timpul distilării. În reacția de autoxidare se formează întâi un hidroperoxid:



care nu a putut fi izolat fiind instabil (dar a fost preparat sintetic) și care se transformă imediat, prin eliminarea unei molecule de etanol, într-un peroxid polimer, $(-CH(CH_3)-O-O-)_n$, peroxidul de etiliden, (în care $n = 4-8$) și în alți compuși oxigenați. Peroxidul polimer se prezintă ca un sirop, care explodează violent la atingere sau frecare (A. Rieche).

Eterul alcoolului izopropilic se autoxidează mai ușor decât eterul etilic, chiar la întuneric, dând peroxidul de izopropiliden trimer, extrem de exploziv. Pentru îndepărtarea peroxizilor se spală eterul cu o soluție concentrată de sulfat feros (v. p. 520) și se conservă citva timp pe hidroxid de sodiu. Autoxidarea poate fi oprită cu mici cantități de inhibitori, de ex. de benzidină.

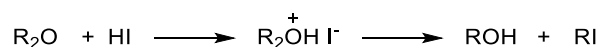
3. *Săruri de oxoniu.* Eterii se combină cu acizii tari, dând săruri de oxoniu, analoage sărurilor de amoniu sau ionului de hidroniu (p. 202), de ex.:



Soluția de HCl în eter etilic conduce curentul electric (deși slab, din cauza constantei dielectrice mici a mediului). La amestecarea eterului etilic cu acid sulfuric conc. se degajă aproximativ aceeași cantitate de căldură ca la amestecarea apei cu acid sulfuric, căci se formează, în ambele reacții, aceleași legături (O—H). Măsurătorile crioscopice la soluțiile de eter etilic în acid sulfuric conc. dovedesc formarea unui compus definit (p. 211).

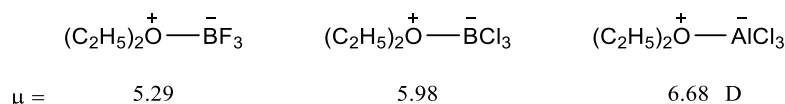
S-au izolat numeroase combinații cristalizate ale eterilor cu acizii. Toate au puncte de topire joase, de ex.: $(CH_3)_2O \cdot HCl$ p.t. -96° (p.f. -2°); $(CH_3)_2O \cdot HBr$ p.t. -22° ; $(CH_3)_2O \cdot HI$ p.t. -15° ; $(C_2H_5)_2O \cdot H_2SO_4$ p.t. -65° . La încălzire, aceste săruri de oxoniu disociază în eter și acid. Fenomenul este analog disocierii termice a sărurilor de amoniu, dar are loc la temperatură mai joasă, fiindcă eterii sunt baze mai slabe decât amoniacul și aminele. Din aceeași cauză, sărurile de oxoniu ale eterilor se hidrolizează ușor; la diluarea cu apă (sau gheață) a soluției de eter în acid sulfuric conc., eterul se separă ca strat insolubil.

Sărurile de oxoniu ale eterilor cu acizii joacă un rol important în reacțiile eterilor. Ruperea moleculelor eterilor cu acizii tari este fără îndoială o disociere a sării de oxoniu:



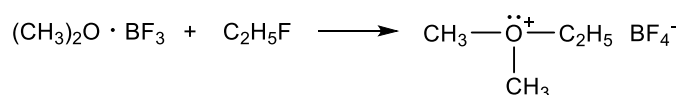
(v. reacția analoagă a alcoolilor, cu acizii tari, p. 395).

Eterii formează complecși stabili cu halogenurile, deficiente în electroni, ale elementelor din grupa III a sistemului periodic. Acești compuși sunt remarcabili prin momente electrice mari:



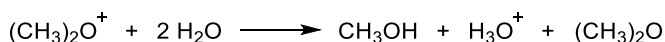
Eteratul de fluorură de bor este un lichid unitar cu p.f. 126° la presiunea normală.

Săruri de trialchil-oxoniu se obțin, în stare cristalizată, de ex.: prin combinarea eteraților de fluorură de bor cu fluoruri de alchil, la temperatură joasă (H. Meerwein):

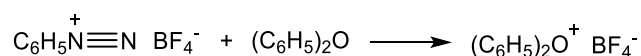


precum și din oxid de etilenă (sau epiclorhidrină) și eterați de fluorură de bor.

Sărurile de trialchil-oxoniu se descompun la temperatura camerei; sunt cei mai puternici donori de carbocationi (agenți de alchilare) cunoscuți. În consecință, reacționează puternic cu toți reactanții nucleofili, de ex.:



Săruri de trifenil-oxoniu se obțin din fluoroboratul de benzendiazoniu și eter fenilic (A. N. Nesmeianov):



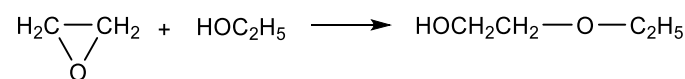
Prin schimb de anioni se obțin și alte săruri ale aceluiași cation de trifenil-oxoniu. Acestea sunt combinații cristalizate, care se descompun pe la 200° și sunt puternici agenți de fenilare

4. Eterii formează combinații cristalizate, stabile numai în stare solidă (eterați), cu numeroase săruri anorganice, cum sunt de ex. halogenurile de magneziu.

Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Eterul etilic*, $(C_2H_5)_2O$, (p.f. 34,6°) a fost obținut prima oară de Valerius Cordus, la 1540, prin metoda descrisă mai sus, care servește și astăzi la fabricarea sa și de la care se trage și numele mai vechi de „eter sulfuric”. Eterul perfect uscat, numit eter absolut, se obține prin conservare peste sodiu metalic. Eterul etilic este unul dintre

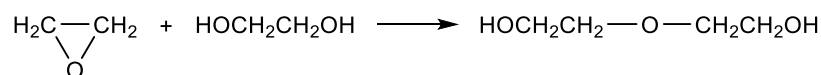
dizolvanții cei mai întrebuințați în laborator și servește și în industrie, în fabricarea pulberii fără fum. În medicină, eterul se întrebuințează ca narcotic.

Monoeterii glicolului se prepară prin reacția dintre oxidul de etilenă și alcooli:

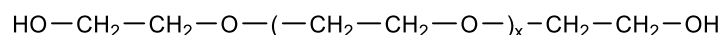


Eterul monoetic al glicolului, numit *celosolv*, este un lichid, cu p.f. 129°, miscibil în orice proporție atât cu apa cât și cu alcoolul și eterul. Înlocuind, în reacția de mai sus, alcoolul etilic prin alcool metilic sau butilic, se obține monometil- respectiv monobutil-eterul glicolului. Acești compuși sunt excelenți dizolvanți pentru lacuri de nitroceluloză și alte produse industriale.

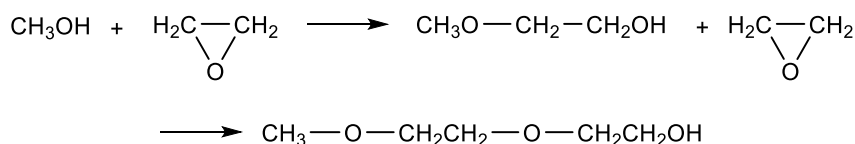
La prepararea glicolului prin reacția dintre etilenclorhidrină sau etilenoxid și apă (p. 456) se obține ca produs secundar un eter al glicolului, *diglicolul* (sau dietilenglicolul), provenit din reacția unei molecule de etilenoxid cu una de glicol:



În condiții de reacție puțin deosebite, se pot condensa mai multe molecule de oxid de etilenă și se obține un produs macromolecular, *polietilenglicolul*:



Compusul are consistența unei ceri și o greutate moleculară care ajunge până la 150 000. Monoeterii cu alcooli monohidroxic ai acestor eteri ai glicolului se obțin, ca și eterii glicolului de tipul celosolvului, dintr-un alcool și oxid de etilenă, întrebuințând însă o cantitate corespunzătoare, mai mare, de oxid de etilenă:



Monoeterii diglicolului servesc ca dizolvanți, sub numele de *carbitoli* (metil-, etil-, butil-carbitoli).

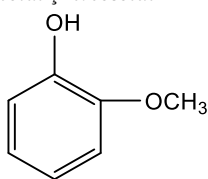
Pornind de la alcooli monohidroxic superiori, cum este alcoolul octadecilic, sau de la fenoli, în special fenoli substituiți în nucleu cu o catenă alifatică lungă, se obțin alcooli-eteri de tipul $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, respectiv $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, care se folosesc ca emulgatori și agenți auxiliari în industria textilă, sub numele de *emulfori* (v. p. 824).

Eterul metilic al fenolului, anisolul, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---O---CH}_3$, (p.f. 155°) se prepară sintetic prin metoda arătată (p. 371); la fel omologul superior, *fenetolul*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_2\text{H}_5$ (p.f. 172°). Ambii acești eteri sunt lichide cu miros plăcut. Importanță în parfumerie au: eterul monometilic al β -naftolului, *nerolina*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{---O---CH}_3$ (p.t. 72°; p.f. 274°), cu miros de flori de portocal și eterul etilic al aceluiași naftol, *nerolina nouă* (p.t. 37°; p.f. 275°), cu miros de flori de salcâm.

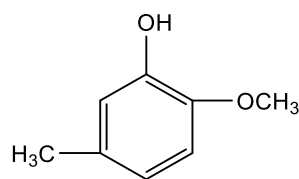
Eterii fenolilor cu molecule mai complicate, în special aceia care conțin grupa metoxil, OCH_3 se întâlnesc des în natură. O substanță foarte răspândită, cu structură macromoleculară

complicată, conținând grupe metoxil, este *lignina*, după celuloză cea mai importantă componentă a lemnului (vol. II). Unii dintre fenolii și eterii fenolici, ce se găsesc în gudroanele de la distilarea uscată a lemnului, provin din lignină.

Gudroanele de la distilarea lemnului (v. p. 451), în special a lemnului de fag, nu conțin componente ușoare (cu p.f. sub 180°). Ele se compun din cresoli, xilenoli, din eteri metilici ai fenolilor polihidroxilici, din componente nedefinite, cu puncte de fierbere mai ridicate, și dintr-un reziduu nedistilabil (smoală). Prin distilarea gudroanelor se obțin uleiuri grele, care servesc la îmbibarea lemnului (traverse de cale ferată) pentru a-l feri de putrezire. Din aceste distilate se prepară, prin extragere cu hidroxid de sodiu, precipitare cu acizi și distilare, *creozotul*, un ulei fenolic, fierbând între 200 și 220°, cu miros puternic de fum. Componentele principale ale creozotului sunt: eterul monometilic al pirocatechinei sau *guajacolul* și *creosolul*



Guajacol

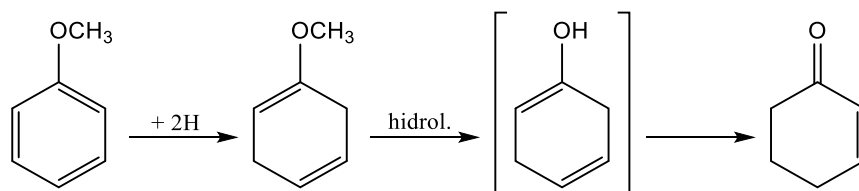


Cresol

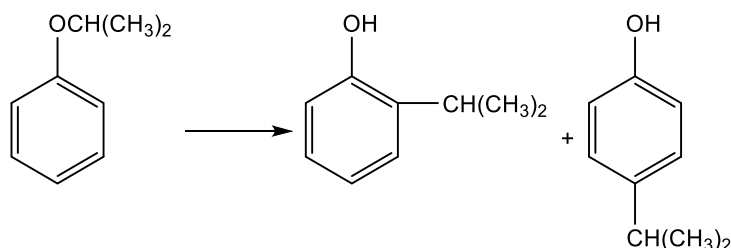
Guajacolul formează cristale incoloro cu p.t. 31° și p.f. 205°. Eterul di- metilic al pirocatechinei se numește *veratrol* (lichid, p.t. 22,5°; p.f. 207°).

Reacții ale eterilor fenolici. 1. Eterii fenolici se substituie în nucleu (se nitrează, clorurează etc.) mai ușor decât hidrocarburile aromatice, dar mai greu decât fenolii liberi corespunzători.

2. Eterii fenolilor tratați cu sodiu în amoniac lichid și CH_3OH ca donor de protoni (v. p. 306) adăunează doi atomi de hidrogen și dau derivați ai ciclohexadienei (enol-eteri). Prin hidroliză acidă aceștia trec în cetone nesaturate, de multe ori cu o deplasare a dublelor legături (A. J. Birch, 1944):

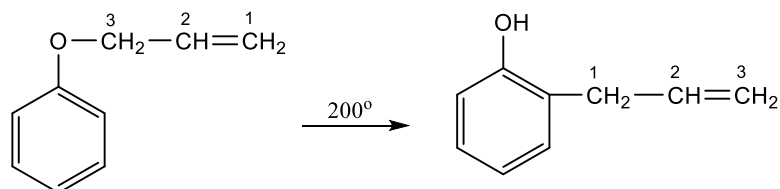


3. *Transpozițiile O-alchil-fenolilor.* Eterii fenolilor suferă, când sunt tratați cu acid sulfuric, clorură de aluminiu sau fluorură de bor, o migrare a radicalului organic de la oxigen la nucleu, în poziția *orto* și *para*. Astfel, eterul izopropilic al fenolului trece în *o*- și *p*-izopropilfenol:

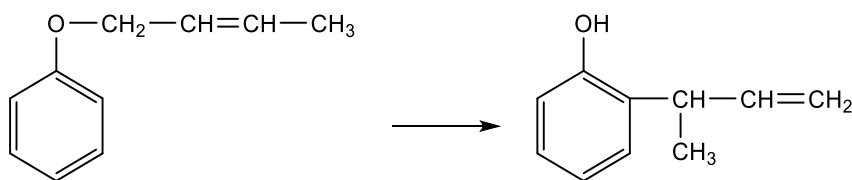


Reacția aceasta se realizează cel mai ușor cu eterii alcoolilor terțiari (care se transpun chiar fără catalizatori, prin încălzire la 200–250°), apoi cu ai alcoolilor secundari și mai greu cu ai alcoolilor primari (eterii alcoolului benzilic se transpun însă ușor).

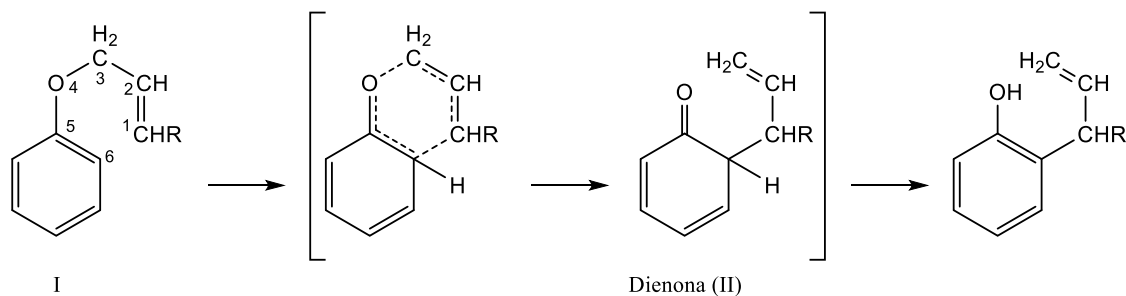
4. *Transpoziția O-alil-fenolilor* are loc fără catalizator, prin încălzirea substanței la fierbere. Migrarea se face exclusiv în poziția *orto* (L. Claisen, 1912):



După cum se vede din formulă, radicalul alil se leagă de nucleu prin atomul 1; eterul crotilic al fenolului se transpune în modul următor:



Spre deosebire de transpozițiile alilice obișnuite, transpoziția eterilor fenilalilici nu are mecanism ionic, ci decurge intramolecular, într-un singur stadiu; noua legătură se formează simultan cu ruperea legăturii în molecula inițială, printr-o *stare de tranziție ciclică* (reacție de patru centre):

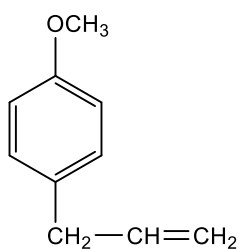


Transpoziția eterului alil-fenolic I, în dienona II, se aseamănă foarte mult cu transpoziția Cope (v. p. 300). Eterul I conține un sistem 1,5-dienic, ca dialilul, în care însă o grupă CH_2 este înlocuită cu un atom de oxigen. Transpoziția Claisen este, ca și transpoziția Cope, o reacție sigmatropică.

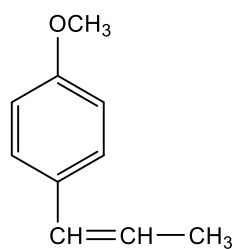
Când pozițiile *orto* ale alilfenolului inițial sunt ocupate cu grupe alchil, grupa alil migrează în *para* și se leagă de nucleu prin același atom care fusese legat de oxigen. De fapt au loc două transpoziții consecutive: prima duce la o *dienonă*, analoagă celei formulate mai sus; aceasta se transpune în para-alilfenol.

Alil-fenoli naturali. În unele plante, și anume în „uleiurile eterice” ce se obțin prin distilarea cu vapori de apă a acelor plante, se găsesc eteri fenolici caracterizați printr-o catenă laterală

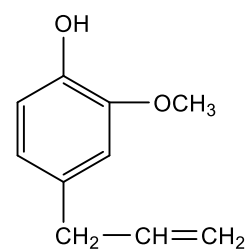
nesaturată de trei atomi de carbon (alil sau propenil). Cîțiva reprezentanți din această clasă sunt:



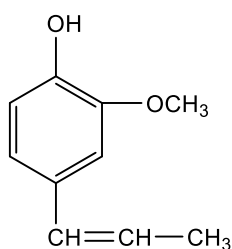
Estragol
in uleiul de tarhon,
de anason si de
malura



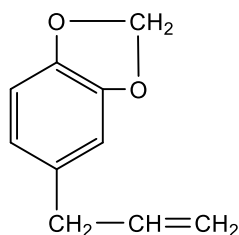
Anetol
in uleiul de anason, de
anason stelat si de malura



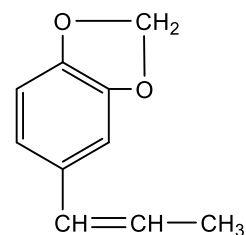
Eugenol
in uleiul de cuisoare, de
scortisoara, de obligeana
si altele



Izo Eugenol
in uleiul nucii de muscat
si in ylang-ylang



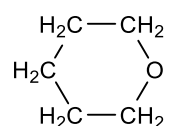
Safrol
in uleiul de sassafre si
de camfor



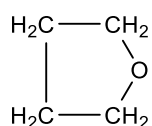
Izosafrol
in uleiul de ylang-ylang

Aceste substanțe sunt uleiuri distilabile, cu miros plăcut, întrebuințate în parfumerie. Acelea care conțin grupa alil se izomerizează, prin fierbere cu hidroxid de sodiu, trecând în compuși izomeri cu grupă propenil. Astfel, din estragol se obține anetol, din eugenol, izoeugenol, iar din safrol, izosafrol.

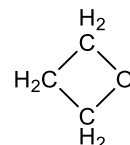
Eteri ciclici. Diolii pot forma, în afară de eterii aciclici descriși mai sus, și eteri ciclici, care iau naștere prin eliminarea unei molecule de apă între cei doi hidroxili din moleculă. Din 1,5-pentandiol (δ -glicol) se obține pentametenoxidul, din 1,4-butandiol (γ -glicol) se obține tetrametenoxidul, numit și *tetrahidrofuran*, iar din 1,3-propandiol (β -glicol), trimetenoxidul:



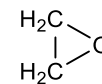
Pentametenoxid



Tetrametenoxid
(Tetrahidrofuran)

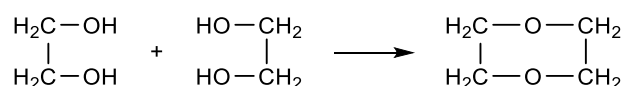


Trimetenoxid



Etenoxid

În mod asemănător ar trebui să se obțină din 1,2-glicol (α -glicol), etilenoxid. Nu se formează însă acest compus ci, în locul său, se obține, la încălzirea glicolului cu acid sulfuric, un eter ciclic, *dioxanul*, rezultat din reacția între două molecule de glicol:

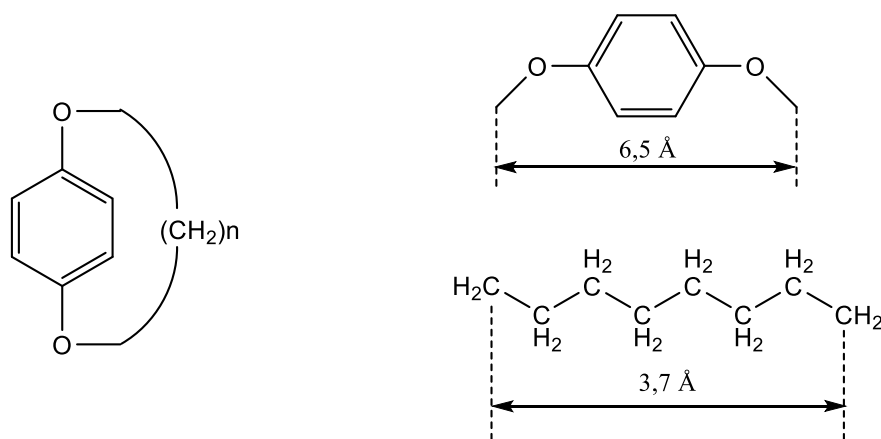


Aceste diferențe în comportarea glicolilor la deshidratare se explică prin faptul că în ciclurile eterilor domnesc tensiuni asemănătoare cu cele din ciclurile compuse numai din atomi de carbon (v. „Teoria tensiunii în cicluri”, p. 239). Am văzut că unghiul valențelor oxigenului, în apă (p. 105), este de $104,5^\circ$, deci apropiat de unghiul valențelor carbonului, $109,5^\circ$. Așadar, în pentametenoxid și în tetrahidrofuran, și la fel în dioxan, nu există tensiune, pe câtă vreme în etilenoxid, tensiunea este mare. În consecință, eterii ciclici, cu cicluri de cinci și de șase atomi, sunt substanțe stabile, puțin reactive, comparabile cu eterii aciclici alifatici, de ex. cu eterul etilic. Etilenoxidul, dimpotrivă, este o substanță extrem de reactivă, după cum se va arăta mai departe.

Tetrahidrofuranul (tetrametenoxid) se formează ușor din 1,4-butandiol, prin eliminare de apă cu catalizatori acizi (p. 293) și se fabrică în mari cantități din furan, prin hidrogenare catalitică (vol. II). Tetrahidrofuranul este un lichid, cu p. f. $65-66^\circ$, miscibil cu apa, alcoolul și eterul. Servește ca dizolvant, ca materie primă pentru obținerea butadienei și a 1,4-diclorbutanului, un intermediar în fabricarea fibrei sintetice nylon 6.

Dioxanul (p. t. 9° , p. f. 101°) se fabrică prin procedeul arătat mai sus și servește ca dizolvant. Substanța aceasta are proprietatea de a se amesteca în orice proporție, deopotrivă cu apa, eterul și benzenul.

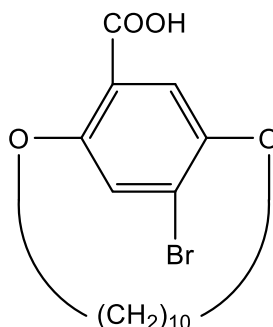
Eteri macrociclici. Prin eterificare cu compuși dihalogenați, $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, este posibil să se unească două grupe din poziția *para* ale nucleului benzenic, cum sunt cei doi atomi de oxigen ai hidrochinonei, sub forma unui eter ciclic:



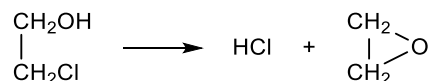
Cei doi atomi de oxigen ai hidrochinonei se află în același plan cu nucleul benzenic; valențele $\text{O}-\text{H}$ ies însă din plan. La sinteza eterului de mai sus, s-a constatat că cea mai scurtă catenă alcanică, prin care se mai poate închide ciclul, se compune din opt grupe CH_2 ($n = 8$). Catenă saturată trebuie deci să fie cu cca. 2 Å mai lungă decât distanța dintre legăturile celor doi atomi de oxigen. Catenă saturată a ciclului se află într-un plan perpendicular pe planul nucleului benzenic și este numai puțin curbată la margini.

Dacă într-un compus de acest tip se substituie inelul benzenic, în modul indicat în formula de mai jos, rotația internă a inelului benzenic în jurul axei $\text{O}-\text{O}$ este împiedicată. În consecință, molecula devine chirală (fără carbon

asimetric; v. p. 26) Și pot exista doi enantiomeri. Compusul cu formula alăturată a fost scindat în enantiomeri (A. Lüttringhaus).

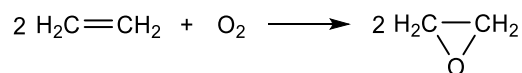


Oxizi etilenici (Epoxizi sau oxirani). Metoda curentă de preparare constă în tratarea clorhidrinelor (obținute din alchene și acid hipocloros, v. p. 181) cu hidroxid de sodiu sau de calciu:



O altă metodă, tot generală, este adăugarea unui atom de oxigen la dubla legătură alchenică, cu ajutorul peracizilor (v. p. 183) sau al hidroperoxizilor.

Primul termen al seriei, *oxidul de etilenă*, se obține industrial din clorhidrină sau, după în procedeu mai nou, prin oxidarea etenei cu aer, la 375°, peste un catalizator de argint metalic fin divizat:

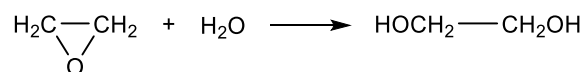


Oxidul de etilenă sau *etilenoxidul* este un gaz la temperatura obișnuită (p.f. 12°); omologii săi sunt lichide volatile, distilabile.

Prin metoda microundelor s-a găsit că distanța C—C, din oxidul de etilenă, este 1,47 Å, mai mică nu numai decât legătura C—C simplă (p. 85), dar chiar decât această legătură în ciclopropan (v. p. 240). Legăturile C—O și C—H au lungimi normale (1,44 Å și 1,08 Å); unghiul COC este de 61°, iar unghiul HCH de 117°.

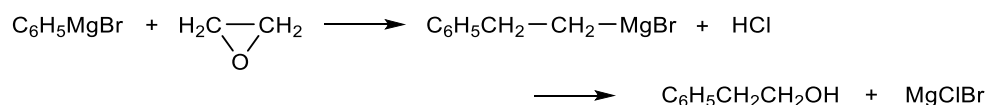
Oxizii etilenici se deosebesc de ceilalți eteri printr-o mare reactivitate, ceea ce dă acestei grupe proprietățile unei funcțiuni deosebite. Caracteristice sunt reacțiile de adăugare, care se produc cu deschiderea ciclului.

1. Epoxizii reacționează cu apa, la 150–200°, în vas închis, dând glicolii respectivi:



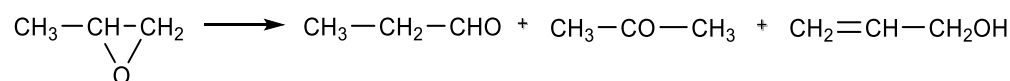
Acizii catalizează această reacție, coborând mult temperatura de reacție.

7. Cu derivații organo-magnezieni epoxizii reacționează la 70–80° și dau alcooli. Din bromura de fenil-magneziu se obține alcoolul feniletic (v. p. 455):



Reacția aceasta constituie o metodă comodă pentru prepararea alcoolilor primari conținând grupa CH₂CH₂OH. Reacțiile de adiție ale oxizilor etilenici, cu amoniacul și hidrogenul sulfurat, decurg după același principiu (v. p. 524 și vol. II).

8. Epoxizii pot fi izomerizați atât termic cât și catalitic, trecând în aldehide sau cetone. Din oxidul de etilena se obține astfel acetaldehidă, din oxidul de propilenă, un amestec de propionaldehidă, acetonă și alcool alilic:



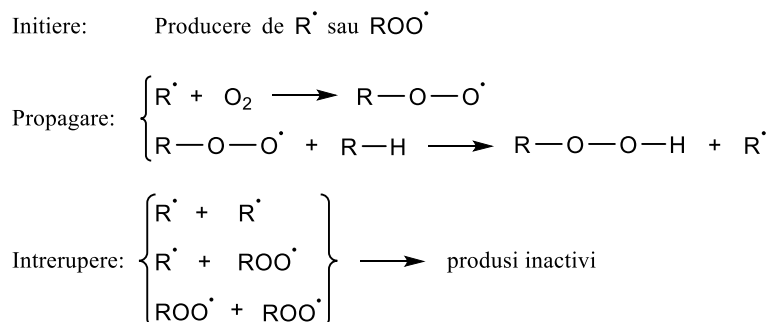
Proporția acestor trei produși depinde de condițiile de reacție. Peste oxid de aluminiu, silicat de aluminiu sau alaun, în prezența unui exces de vapori de apă, la 240–280°, produsul principal (cca. 85%) este propionaldehida; peste fosfat de litu, la 280°, se formează 85% alcool alilic.

Cel mai însemnat reprezentant al clasei este *etilenoxidul*, C₂H₄O. Produsul industrial, care se conservă în cilindri de oțel, are importanță practică ca materie primă pentru fabricarea glicolului, a eterilor săi, a trietanolaminei, a multor intermediari ai industriei de sinteză și a unor agenți auxiliari ai industriei textile (v. p. 608 și vol. II). Este un bun insecticid pentru gazarea locuințelor și vehiculelor (T-Gas, Aethox), fiind mai puțin toxic decât acidul cianhidric întrebuințat înainte în același scop.

8. HIDROPEROXIZI ȘI PEROXIZI

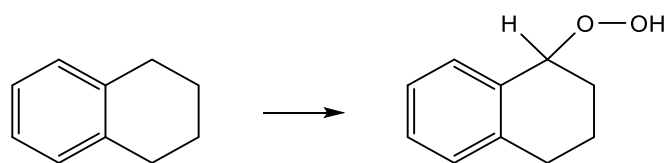
Hidroperoxizii se obțin prin două metode generale mai importante.

1. *Autoxidarea hidrocarburilor*. Este bine stabilit că toate hidrocarburile posedând grupe CH₃, CH₂ sau CH saturate (adică legate de restul moleculei numai prin legături simple) se pot autoxida (adică pot reacționa cu O₂) printr-un mecanism analog cu cel observat la alchene (p. 259):



S-a putut dovedi, chiar în cazul metanului și etanului, că produșii de reacție sunt hidroperoxizii de metil, CH_3OOH , respectiv de etil, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$, care au fost izolați puri. Reacția (la 25°) a fost inițiată de vapori de mercur, excitați cu lumină ultravioletă (fotosensibilizare). Inițial se produce ruperea $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$. Arderea normală a hidrocarburilor decurge de asemenea prin formare inițială de hidroperoxizi.

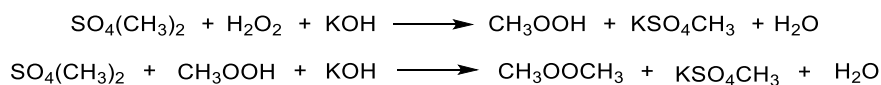
Alcanii și cicloalkanii se oxidează relativ greu; temperatura înaltă, necesară pentru inițierea reacției, face ca hidroperoxizii ce iau naștere să se descompună. De aceea, produșii de reacție sunt de multe ori neunitari. Reacționează de preferință atomul de carbon terțiar. În alchene, grupa OOH intră la grupa CH_2 adiacentă dublei legături (poziția alilică), după cum s-a mai spus. În hidrocarburi aromatice, grupa OOH intră în catena laterală, la grupa CH sau CH_2 adiacentă nucleului. Un exemplu a fost formulat la pagina 490; un altul este autoxidarea tetralinei, deosebit de ușor de realizat:



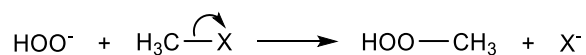
Au mai fost obținuți hidroperoxizi, prin autoxidare, din *p*-xilen, etil-benzen, indan, difenilmetan, octahidroantracen și diverși triaril-metani (*tert*-butilbenzenul rezistă însă autoxidării neavând hidrogen în poziția favorabilă). Formarea ușoară a hidroperoxizilor, din alchene și hidrocarburi aromatice cu catene laterale, se explică prin stabilitatea relativ mare a radicalilor alilici și benzilici (v. p. 378) ce apar intermediar.

Toate aceste reacții de autoxidare pot fi inițiate prin promotori peroxidici sau prin lumină, sunt sensibile la inhibitori, arată de multe ori perioade de inducție și au un mers autocatalitic, după cum s-a arătat în cazul alchenelor (p. 259).

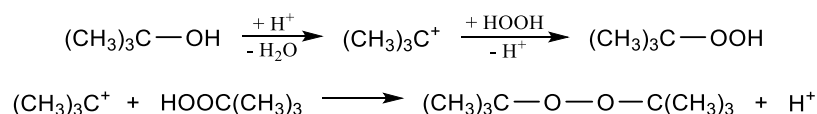
2. Se formează hidroperoxizi și peroxizi, prin *alchilarea apei oxigenate* cu sulfați de alchil, în prezentă de hidroxizi alcalini:



Mecanismul acestei reacții se aseamănă mult cu acela al unei hidrolize $\text{S}_\text{N}2$. Se produce un atac nucleofil al ionului HOO^- (analog ionului HO^-) la atomul de carbon al agentului de alchilare:



Hidroperoxidul de *tert*-butil se obține ușor, împreună cu peroxidul corespunzător, prin tratarea unui amestec de alcool butilic terțiar și acid sulfuric de 70%, cu apă oxigenată:



Cei doi peroxizi se separă prin distilare în vid.

Proprietăți. *Hidroperoxidul de metil* este un lichid extrem de exploziv la lovire sau încălzire (p.f. 38–40°/65 mm); *hidroperoxidul de etil* este mai stabil (p.f. 42°/55 mm), dar vaporii săi explodează la supraîncălzire. Omologii mai înalți sunt în general stabili și, când sunt puri, pot fi distilați în vid fără pericol. *Hidroperoxidul de terț-butil* (p.f. 33°/17 mm), unul dintre hidroperoxizii cei mai stabili, începe să piardă oxigen pe la 100° și se descompune exploziv la 250°. *Hidroperoxidul de α-tetralil* formează cristale cu p.t. 56°.

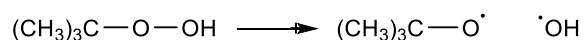
Hidroperoxizii inferiori sunt solubili în apă.

Hidroperoxizii sunt acizi mai tari decât alcoolii; formează săruri cristalizate, relativ stabile, cu metalele alcaline, prin simplă tratare cu soluții apoase concentrate de hidroxizi alcalini.

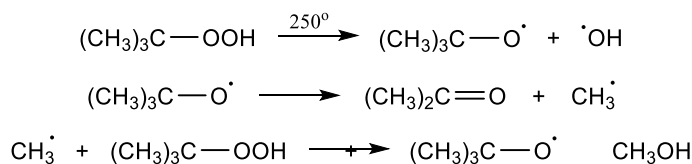
În mediu apos, întocmai ca și în apa oxigenată, hidroperoxizii sunt atât agenți oxidanți cât și reducători (dar mai slabi decât H_2O_2). Așa de ex. pun în libertate iod din soluția acidulată de iodură de potasiu (metodă de dozare), oxidează hidrogenul sulfurat și reduc oxidul de argint și permanganatul de potasiu. Agenții reducători (de ex. sulfitul de sodiu, sulfatul feros) transformă hidroperoxizii. ROOH , în alcoolii corespunzători, ROH .

Descompunerea termică a hidroperoxizilor decurge în general în mod complicat. Se disting trei tipuri de reacții.

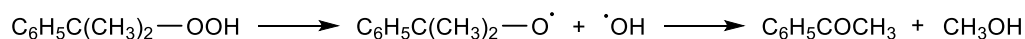
a. *Descompunerea termică homolitică.* Inițial se produce o rupere în doi radicali liberi:



Radicalul hidroxil acționează ca un agent de hidroxilare: în prezență de ciclohexenă se formează ciclohexen-2-ol-1 și 1,2-ciclohexandiol. Radicalul *terț*-butiloxi acționează prin extragere de hidrogen (p. 376). În prezență de ciclohexenă se obțin $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ și produși de dimerizare ai radicalului provenit din ciclohexenă. La temperatură mai înaltă se observă și reacția înlănțuită:

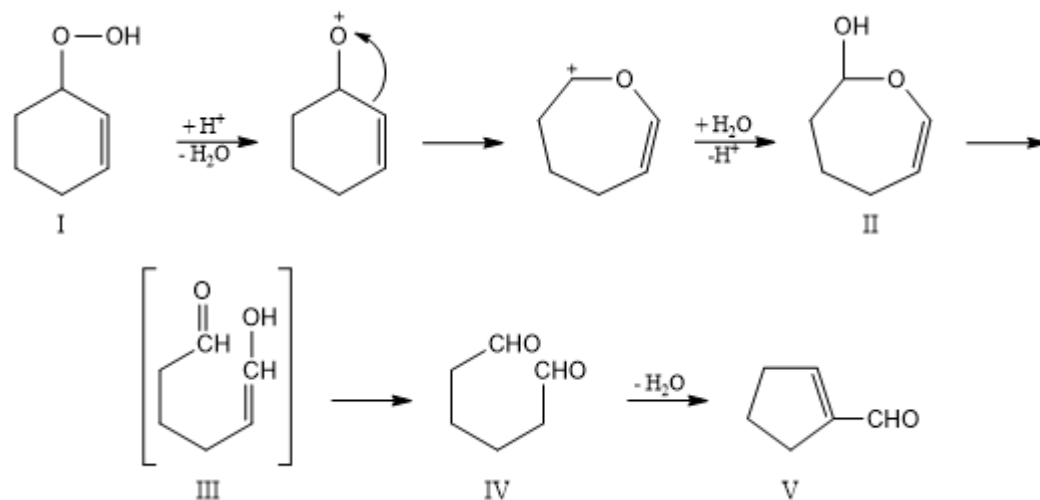


Hidroperoxidul de cumen se descompune, în mare măsură, conform acestei scheme, dând acetofenonă:



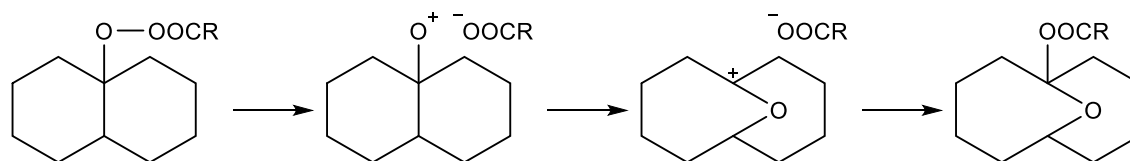
b. *Descompunerea heterolitică* decurge prin formarea unui cation cu sarcina pozitivă la oxigen; acesta suferă o transpoziție, întru totul analoagă transpoziției Wagner-Meerwein (p. 341), prin migrarea unei grupe alchil sau aril de la carbon la oxigen. Un exemplu este descompunerea, catalizată de acizi, a hidroperoxidului de cumen în fenol și acetonă.

Descompunerea hidroperoxidului de ciclohexenă (I) (p. 186) decurge după aceeași schemă ducând, prin intermediul unui semiacetal ciclic (II) și a enolului corespunzător (III), la dialdehidă adipică (IV) și la formilciclopentenă (V) (M. S. Kharasch, 1951):

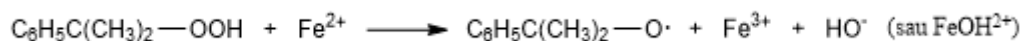


Semiactalul II a putut fi izolat, sub formă de acetat, la oxidarea ciclohexenei în soluție de anhidridă acetică (R. H. Snyder, 1958).

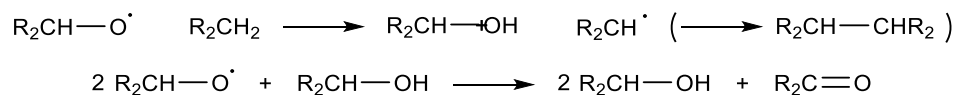
O transpoziție similară suferă esterii (acetatul, benzoatul) hidroperoxidului obținut la autoxidarea decalinei (R. Criegee, 1948):



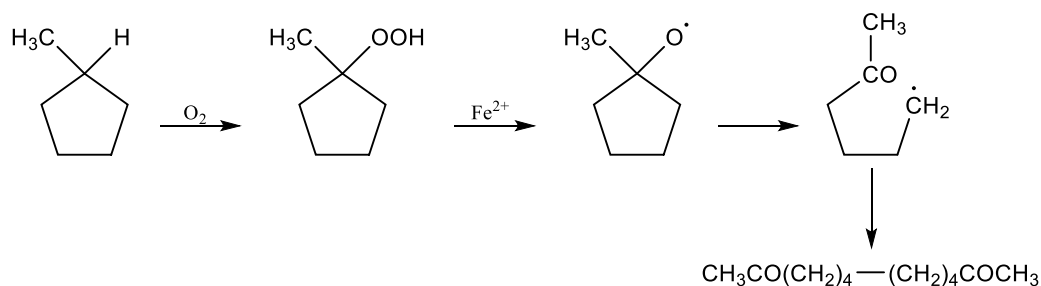
c. Descompunerea inițiată de transferul unui electron. În prezența ionilor Co^{2+} , Fe^{2+} sau Mn^{2+} se formează radicali alcoxil, de ex. în cazul hidroperoxidului de cumen:



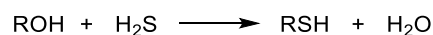
Radicalii alcoxil au fost puși în evidență prin inițiere de polimerizări vinilice, de ex. ale butadienei, izoprenului și cloroprenului (v. o reacție similară a apei oxigenate, p. 267). Radicalii alcoxil astfel formați sunt agenți de dehidrogenare puternici pentru hidrocarburi și pentru alcooli (pe ultimii îi transformă în cetone):



Un alt exemplu:



Se formează de asemenea mercaptani prin înlocuirea grupei hidroxil din alcooli, la tratarea cu pentasulfură de fosfor, sau în cataliză heterogenă, prin trecerea vaporilor de alcool, cu hidrogen sulfurat, peste oxid de toriu, la 400°



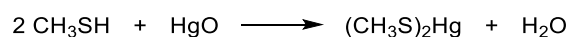
O metodă bună de laborator, pentru obținerea mercaptanilor, pornește de la tiouree (v. p. 860). Tiofenolii se obțin din compușii diazoici aromatici (v. p. 602) sau prin reducerea sulfoclorurilor cu zinc sau fer și acid clorhidric (v. și p. 527).

Proprietăți. Temperaturile de fierbere ale mercaptanilor sunt mai scăzute decât ale alcoolilor cu același radical, deși greutatea lor moleculară este mai mare. *Metantiolul* sau *metilmercaptanul* are p.f. 5,8°, *etantiolul* sau *etilmercaptanul* 37° și *1-butantiolul* sau *n-butilmercaptanul* 97° (compară cu p.f. ale alcoolilor, p. 326). Mercaptanii, ca și hidrogenul sulfurat, nu arată asociație moleculară, fiindcă sulful nu formează legături de hidrogen.

O proprietate caracteristică a mercaptanilor este mirosul lor mai neplăcut decât al hidrogenului sulfurat și mai persistent. El se percepe, în cazul mercaptanilor inferiori, pînă la diluția de o parte mercaptan la 400 milioane părți aer.

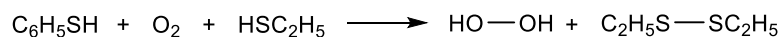
Proprietățile chimice ale mercaptanilor sunt analoage cu ale hidrogenului sulfurat, după cum proprietățile alcoolilor se aseamănă, în unele privințe, cu ale apei. Mercaptanii au un caracter acid mai pronunțat decât alcoolii, în concordanță cu faptul că și hidrogenul sulfurat este un acid mai puternic decât apa. Mercaptanii se dizolvă în soluția apoasă de hidroxid de sodiu, cu care formează săruri, R-SNa , numite *mercaptide*.

Ca și hidrogenul sulfurat, mercaptanii formează săruri cu metalele grele, de ex. cu oxidul sau cu acetatul mercuric:



De la acest compus derivă denumirea veche de mercaptan (*mercurium captans*). Sarea de mercur este incoloră, cea de plumb, galbenă.

Ca și hidrogenul sulfurat, mercaptanii sunt sensibili la autoxidare, care duce la disulfuri:

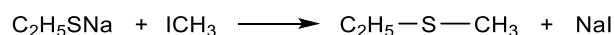


Oxidarea mai energetică duce la acizi sulfinici și sulfonici.

Tioeterii sau *sulfurile* se prepară, analog cu tiolii, prin condensarea halogenurilor sau sulfaților de alchil cu sulfură de sodiu:

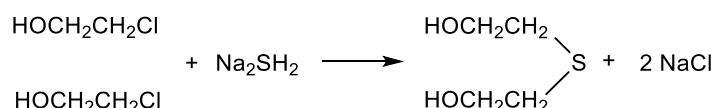


Tioeterii micști se obțin din mercaptidele de sodiu sau potasiu și agenți de alchilare:

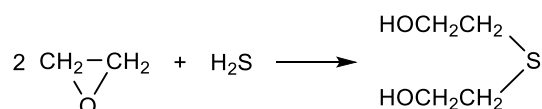


Tioeterii sunt lichide neutre, insolubile în apă. Punctele lor de fierbere sunt mai ridicate decât ale mercaptanilor cu același radical (*sulfura de metil* are p.f. 38°; *sulfura de etil* are p.f. 91°), spre deosebire de derivații corespunzători ai oxigenului, eterii (inferiori), care au puncte de fierbere mai scăzute decât alcoolii corespunzători.

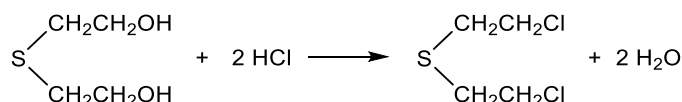
β,β'-Diclordietil-sulfura (sulfura de etil diclorată), $(\text{ClCH}_2-\text{CH}_2)_2\text{S}$, se prepară dintr-un diol al sulfurii de etil, „tiodiglicolul”, care, la rândul lui, se obține din etilenclorhidrină și sulf ură de sodiu:



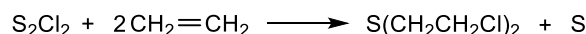
sau, mai ușor și mai pur, din etilenoxid și hidrogen sulfurat:



Prin tratare cu acid clorhidric concentrat, tiodiglicolul trece în sulfura de etil diclorată:

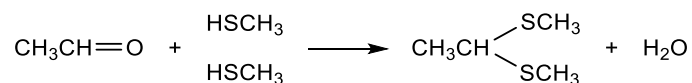


O metodă de preparare mai simplă, dar ducând la în produs mai puțin pur, constă în adăugarea protoclorurii sau diclorurii de sulf, la etenă:

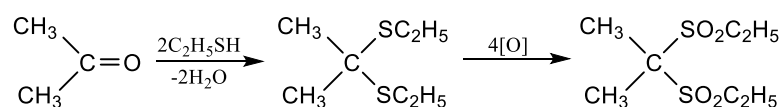


Sulfura de etil diclorată este în lichid uleios, cu p.t. 13,9° și p.f. 217°. Este insolubilă în apă, solubilă în dizolvanți organici și în grăsimi. Are miros de muștar și produce, pe piele, vezicații, vindecându-se încet. Pe această proprietate s-a bazat utilizarea ei ca „gaz de luptă” (sub numele de iperită, yperite, Lost). Agenții oxidanți, cum sunt permanganatul de potasiu și clorura de var, transformă sulfura de etil diclorată în sulfoxidul și sulfona corespunzătoare, ambele nevătămătoare pentru organism.

Mercaptali și mercaptoli. Mercaptanii reacționează cu aldehydele în prezența acidului clorhidric, eliminând o moleculă de apă, și dând produși de condensare numiți mercaptali:

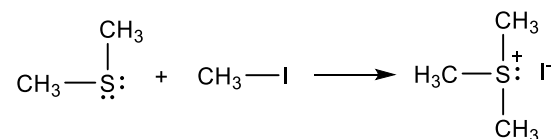


Reacția analoagă a cetonelor duce la mercaptoli. Mercaptolul obținut din acetonă și etilmercaptan dă, prin oxidare cu permanganat de potasiu, o disulfonă, *sulfonalul*:



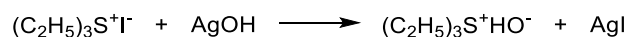
Sulfonalul și unii dintre omologii săi sunt hipnotici slabi.

Săruri și baze de sulfoniu. Tioeterii adăunează halogeno-alcani cu care formează săruri de sulfoniu. Din sulfură de metil și iodmetan se obține *iodura de trimetilsulfoni*:

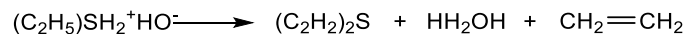


Sărurile de sulfoniu au proprietăți asemănătoare cu ale sărurilor de amoniu. Ele sunt mai stabile decât sărurile de oxoni (p. 509) și, în special, nu se hidrolizează ca acestea, ci se dizolvă în apă cu reacție neutră. Prin încălzire se descompun în moleculele din care s-au format, întocmai ca sărurile de amoniu.

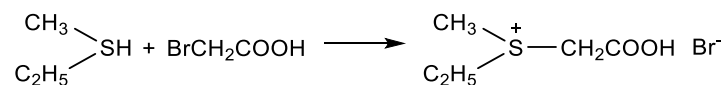
Prin tratarea halogenurilor de sulfoniu, în soluție apoasă, cu oxid umed de argint (care reacționează ca hidroxid de argint), se obțin bazele de sulfoniu; din iodura de trietilsulfoni se formează hidroxidul de trietilsulfoni:



Hidroxizii de sulfoniu sunt baze tari, complet dissociate în ioni, comparabile cu hidroxizii metalelor alcaline. Ele nu se pot izola din soluția în care se formează, căci la evaporarea acesteia se descompun întocmai ca bazele cuaternare de amoniu (v. p. 575):

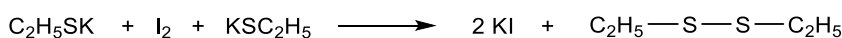


Stereochimia sărurilor de sulfoni. Sărurile de sulfoni, cu trei radicali deosebiți legați de atomul de sulf, pot fi obținute sub forma a doi enantiomeri. Astfel, sarea de sulfoni preparată din sulfură de metil-etil și acid bromacetic a fost scindată într-un izomer dextrogir și un izomer levogir (W. Pope, 1900):



De aici rezultă că ionul de sulfoni al acestei sări nu are configurație plană. Cu mare probabilitate, această configurație corespunde unei piramide cu bază triunghiulară, cu atomul de sulf în vîrf.

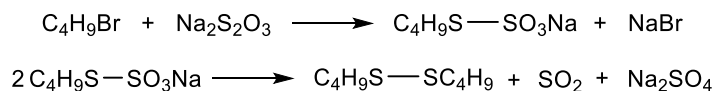
Disulfuri și polisulfuri. S-a arătat mai sus că prin autoxidarea mercaptanilor iau naștere disulfuri. O metodă preparativă constă în tratarea mercaptidelor metalelor alcaline cu iod:



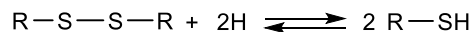
Se obțin de asemenea disulfuri, din halogenuri sau sulfați de alchil și disulfură de potasiu:



sau prin încălzirea tiosulfaților micști de alchil și sodiu:



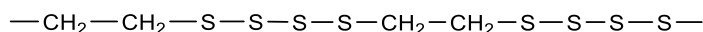
Prin reducerea disulfurilor cu hidrogen în stare născândă sau cu disulfuri alcaline se obțin mercaptani:



Disulfura de metil, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (p.f. 112°), și *disulfura de elil*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, sunt lichide uleioase, cu miros de usturoi.

Disulfura de alil, $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}_2$ (p.f. $117^\circ/16 \text{ mm}$), se găsește în usturoi (*Allium sativum*) (de la care își trage numele radicalul alil). *Alicina*, un antibiotic izolat de asemenea din usturoi, este monosulfoxidul disulfurii de alil, $\text{C}_3\text{H}_5-\text{S}-\text{SO}-\text{C}_3\text{H}_5$. Alicina se formează din antibioticul propriu-zis al usturoiului, *aliina*, sub acțiunea unei enzime, aliinaza (v. vol. II).

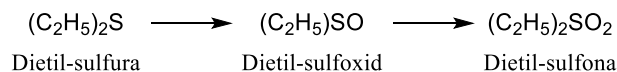
Prin condensarea dicloretanului, $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, și a altor compuși dihalogenați, cu polisulfură de sodiu (care conține mai ales Na_2S_4) se prepară industrial un produs macromolecular numit *tiocol*, cu catene de forma probabilă:



Tiocolul se întrebuințează ca înlocuitor al cauciucului.

2. SULFOXIZI, SULFONE ȘI ACIZI SULFINICI

Sulfoxizii se obțin prin oxidarea blândă a tioeterilor cu apă oxigenată sau cu acid azotic; sulfonele se formează prin oxidare cu acid cronic, hipocloriți, acid azotic fumans sau apă oxigenată în soluție de acid acetic:

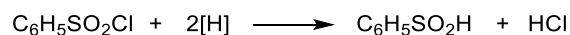


Sulfonele aromatice se formează și prin acțiunea acizilor sulfonici asupra hidrocarburilor aromatice (p. 528).

Sulfoxizii se reduc cu metale și donori de protoni, regenerând sulfura. Sulfoxizii sunt slab bazici, formând săruri cu acizii tari, de ex. $\text{R}_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$. Sulfonele sunt substanțe neutre, chimic inerte.

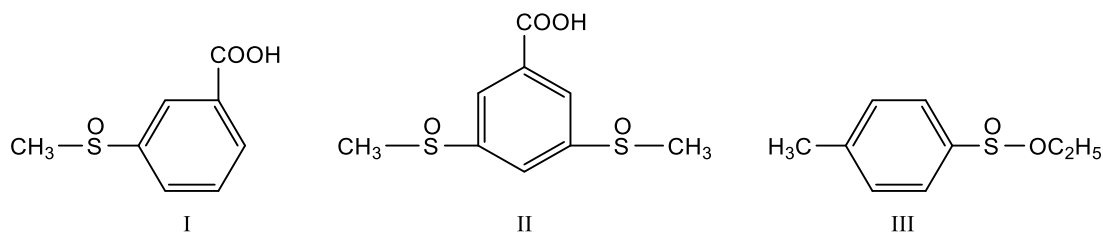
Dimetilsulfoxidul, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, un lichid incolor, cu p.t. $18,5^\circ$ și p.f. 189° , se obține industrial din dimetil-tioeter (un subprodus de la fabricarea celulozei prin procedeul cu sulfit), prin oxidare cu aer în prezența oxizilor de azot. Este utilizat ca dizolvant cu proprietăți speciale (v. p. 210). Este miscibil cu apa și majoritatea lichidelor organice, cu excepția hidrocarburilor saturate.

Acizii sulfinici se obțin din clorurile acizilor sulfonici, prin reducere cu zinc sau fer și acid acetic, sau cu bisulfit de sodiu:



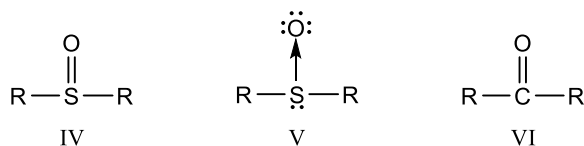
Acizii sulfinici sunt acizi slabi, solubili în apă. Permanganatul îi oxidează la acizi sulfonici. Sunt substanțe nestabile. Astfel, *acidul benzensulfinic* (p.t. 83°) se descompune la conservare în curs de câteva săptămâni și mult mai repede la încălzire, dând acid benzensulfonic alături de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{—SC}_6\text{H}_5$ (disproporționare prin oxido-reducere). Acizii sulfinici formează cloruri acide și esteri.

Stereochimie și structură. Sulfoxizii nesimetrice, cu structura generală $\text{RR}'\text{SO}$, pot exista în forme de izomeri sterici optic activi. În exemplu este compusul cu formula I. Aceasta dovedește că atomul de sulf din acest sulfoxid are o configurație spațială comparabilă cu a atomului de carbon asimetric (Kenyon și Phillips, 1926).



Disulfoxidul cu formula II conține două grupe sulfoxid cu structură identică și, în consecință, poate exista (la fel ca acidul tartric, p. 32) într-o formă *mezo*, inactivă și o formă racemică scindabilă în doi enantiomeri. Esterii acizilor sulfinici sunt de asemenea scindabili în enantiomeri. un exemplu este *p*-tolilsulfinatul de etil (III).

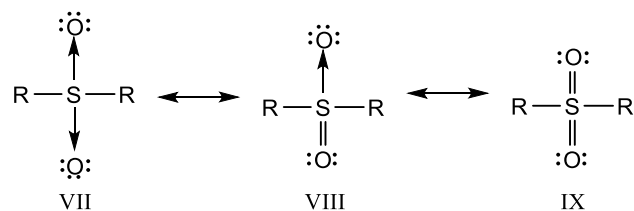
Existența unor compuși optic activi, cu centrul de asimetrie la un atom de sulf, este o dovadă certă că acești compuși au structură neplană. În teoria clasică a structurii se atribuia sulfoxizilor structura IV; teoria electronică, în forma ei primitivă (p. 60), a adoptat (pe baza regulii octetului) structura V, cu legătură coordinativă (sau semiionică) între sulf și oxigen și o pereche de electroni neparticipanți la sulf.



Existența izomeriei optice la sulfoxizi a fost considerată ca o dovadă în sprijinul structurii V, pe baza argumentului că structura IV ar trebui să fie plană, întocmai ca a cetonelor VI, ale căror molecule sunt plane și prin urmare nescindabile în enantiomeri.

Teoria mecanic cuantică a introdus noi precizări cu privire la natura legăturilor chimice. Potrivit acestei teorii, legătura $\text{C}=\text{O}$ din cetone este compusă dintr-o legătură σ și o legătură π rezultată din contopirea a doi orbitali 2p, întocmai ca în cazul legăturii $\text{C}=\text{C}$ (legătură π -2p-2p; p. 70). Spre deosebire de elementele din perioada a doua (C, N și O), sulful poate utiliza și orbitali *d*, iar calculul arată că sunt posibile legături $\text{S}=\text{O}$, compuse dintr-o legătură σ și o legătură 2p-3d. În consecință nu sunt excluse teoretic structuri ca IV. Se știe, dealtfel, că sulful poate utiliza orbitali *d*, în compuși ca SF_4 și SF_6 . S-a propus de aceea o conjugare sau mezomerie, cu participarea de orbitali *p* de la oxigen și *d*

de la sulf, ducând la structuri limită cum sunt VII, VIII și IX, pentru o sulfonă.



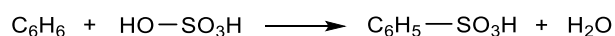
Concepția aceasta este întărită de faptul că cele două legături SO din sulfone sunt egale (1,44 Å), așa cum sunt egale cele patru legături în ioni ca ClO_4^- , SO_4^{2-} și PO_4^{3-} etc., în care s-a admis o conjugare similară.

S-au făcut numeroase încercări pentru a hotărâ între structurile VII, VIII și IX, pe bază de măsurători fizice. S-au măsurat distanțe interatomice, momente electrice, spectre în infraroșu, parachor, refracții moleculare etc. (în special la sulfone), iar datele obținute au fost comparate cu determinări similare făcute la substanțe care posedă în mod cert o legătură coordinativă, cum este trimetilaminoxidul, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\rightarrow\text{O}$. Măsurătorile fizice de acest fel nu sunt concludente, unele pledând în favoarea legăturii coordinative (V sau VII), altele în favoarea unei structuri cu duble legături (IV, VIII sau IX). Studiul chimic a arătat însă că sulfonele nu dau reacții în care apar sub formă de enoli, așa cum dau cetonele. Pe de altă parte, spectrele în ultraviolet pledează categoric împotriva unor duble legături $\text{S}=\text{O}$. Într-adevăr ar fi de așteptat ca electronii $d\pi$ din această legătură să fie mai excitabili încă decât electronii $p\pi$ din grupa $\text{C}=\text{O}$. În realitate, spre deosebire de cetone, sulfonele nu absorb lumina până la 200 mμ (v. vol. II „Relații între spectrele electronice și structura compușilor organici”). Cea mai plauzibilă formulare pentru legătura SO este aceea de legătură semiionică, ca în V; contribuția unor structuri ca IV, VIII sau IX nu poate fi decât foarte redusă.

3. ACIZI SULFONICI

Se vor descrie întâi *acizii sulfonici aromatici*, mai ușor de obținut și mult mai importanți prin aplicațiile lor practice.

Metoda prin care se prepară acizii sulfonici aromatici este sulfonarea directă, adică acțiunea directă a acidului sulfuric asupra hidrocarburilor sau a altor combinații aromatice:



Ca produși secundari (fără însemnătate) se formează în această reacție, mai ales atunci când acțiunea acidului sulfuric este energetică și prelungită, *sulfone*:

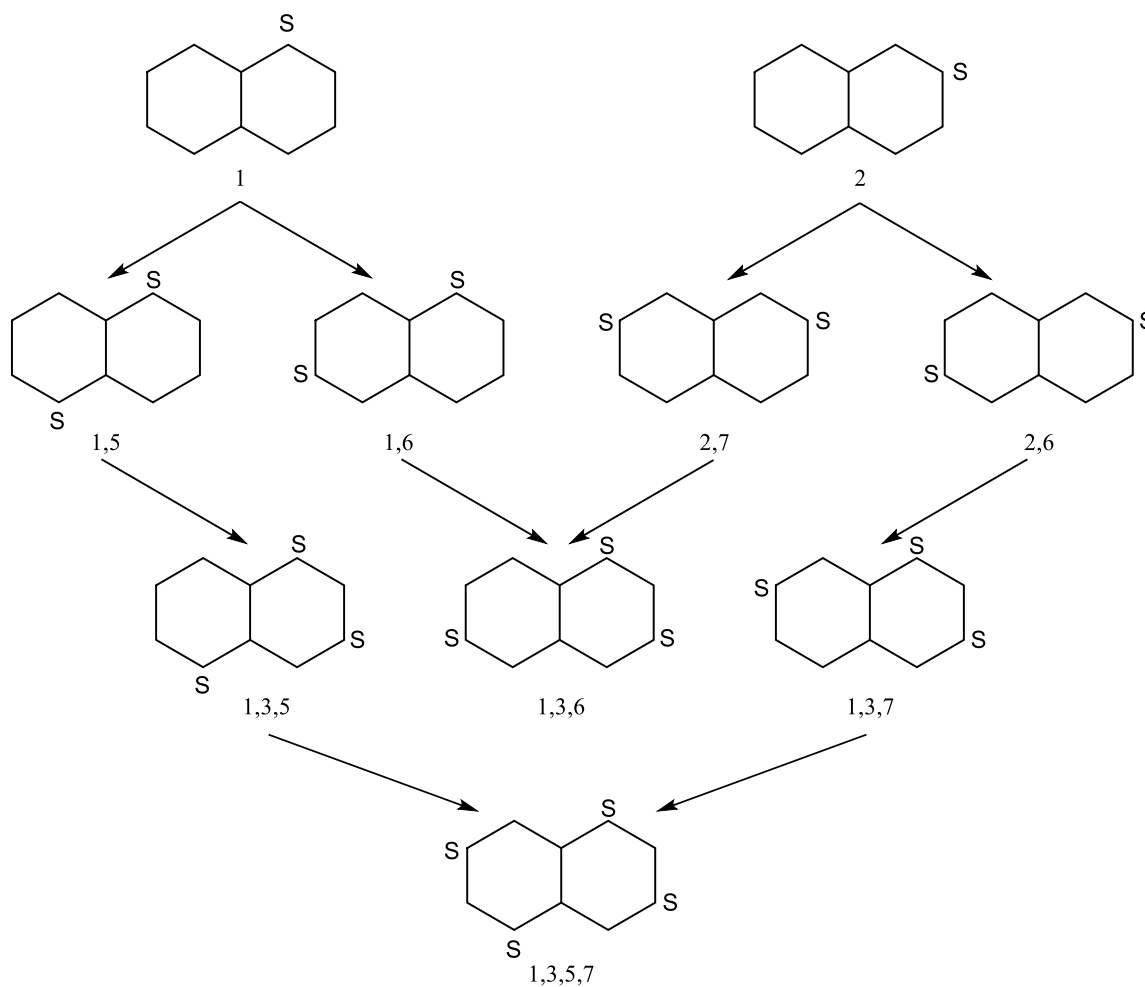


Sulfonele, fiind neutre, se separă ușor de acizii sulfonici.

În *reacția de sulfonare* se întrebuițează acid sulfuric concentrat sau oleum. Când se lucrează la temperatură joasă este necesar să se ia un exces de acid, pentru a preîntâmpina diluarea cu apa formată în reacție. În sulfonările care se efectuează la temperatură înaltă nu este necesar un exces de acid, fiindcă apa formată se evaporă.

Pentru izolarea produsului se diluează, după reacție, amestecul cu apă. Uneori, prin adăugare de apă puțină, se separă un strat de acid sulfuric și altul de acid sulfonic, greu solubil în acid sulfuric de concentrație mijlocie. În altă metodă se diluează amestecul, după reacție, cu apă multă, până la dizolvare completă, și se neutralizează cu carbonați de calciu, de bariu sau de plumb. Se precipită astfel sulfații acestor metale, care se filtrează, iar în soluție rămân sărurile respective ale acizilor sulfonici, care sunt solubile în apă. Din acestea se prepară sarea de sodiu a acizilor sulfonici, prin adăugare de carbonat de sodiu, sau se separă acidul liber, prin precipitarea ionului metalic cu H_2SO_4 sau H_2S .

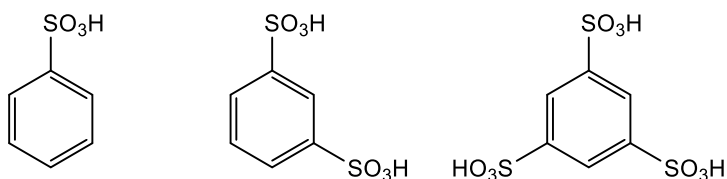
Acizi sulfonici ai naftalinei¹



Prin sulfonarea benzenului la temperatura camerei, cu oleum conținând cca. 5% SO_3 sau cu acid sulfuric concentrat la cald, se obține *acidul benzensulfonic*. Pentru a obține acidul benzen disulfonic se lucrează la 200–240°. A doua grupă sulfonică intră în poziția *meta* față de prima. Prin sulfonare în condiții foarte energice, la cca. 300°, se obține acidul 1,3,5-benzentrisulfonic (cu

¹ Prin S se înseamnă locul ocupat de grupa SO_3H .

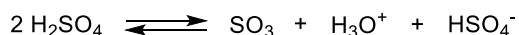
carbonizare incipientă):



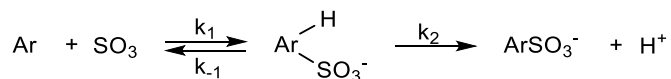
Sulfonarea toluenului dă un amestec de *acid o-toluensulfonic* și *p-toluensulfonic*. Primul se formează în proporție mai mică decât al doilea. Randamentul în acid *o-toluensulfonic* este ceva mai mare când sulfonarea se face la temperatură joasă, sub 100°. La încălzire cu acid sulfuric, acidul *o-toluensulfonic* se izomerizează parțial în acid *p-toluensulfonic*, până la stabilirea unui echilibru.

După cum s-a arătat (p. 350), la sulfonarea naftalinei, când se lucrează sub 100°, se formează aproape numai *acidul α-naftalinsulfonic*. Prin sulfonare la 160° sau prin încălzirea acidului α-naftalinsulfonic cu acid sulfuric, la această temperatură, se formează *acidul β-naftalinsulfonic* (85% izomer β și 15% izomer α). Ambii au importanță tehnică și servesc la fabricarea naftolilor (v. p. 489). Prin sulfonarea acizilor naftalinsulfonici se obțin acizi naftalindisulfonici și trisulfonici. Izomerii posibili se pot vedea în schema de la pagina 387. Unii dintre ei sunt intermediari importanți în industria coloranților. Importanță practică mare au și acizii sulfonici derivând de la naftoli, de la naftilamine și de la antrachinonă (v. vol. II).

Mecanismul reacției de sulfonare aromatică a fost studiat prin măsurători cinetice. Ca intermediari în această reacție ar putea interveni compușii: H_3SO_4^+ , SO_3 sau HSO_3^+ . Rezultatul măsurătorilor indică, în mod neechivoc, că agentul de sulfonare propriu-zis este trioxidul de sulf, ce ia naștere (în cazul folosirii acidului sulfuric ca agent de sulfonare) prin reacția (v. și mecanismul nitrării, p. 536):



Trioxidul de sulf este un reactant electofil puternic, având un deficit de electroni la atomul de sulf. Prin combinarea sa cu nucleul aromatic se formează un intermediar de tip asemănător celor întâlniți în alte substituții aromatice (p. 243):



Cinetica reacției de sulfonare aromatică se deosebește de aceea a altor substituții aromatice, cum sunt bromurarea și nitrarea. Deosebirea iese cel mai bine în evidență dacă privim problema prin prisma teoriei stării staționare (p. 165). Bromurarea și nitrarea corespund alternativei *a* ($k_2 \gg k_{-1}$): protonul se elimină cu viteză mare, iar reacția determinantă de viteză este k_1 . Sulfonarea corespunde alternativei *b* ($k_{-1} \geq k_2$). Complexul intermediar al sulfonării elimină cu viteze comparabile SO_3 sau H^+ , cu alte cuvinte prima reacție elementară a procesului este reversibilă. Aceasta se datorește structurii de amfion a complexului intermediar al sulfonării, spre deosebire de complexii intermediari ai reacțiilor de bromurare și nitrare care sunt cationi (adică acizi conjugați tari ai hidrocarburilor, având tendință mare de a elimina un proton). În conformitate cu această situație, la sulfonarea benzenului și a brombenzenului marcați cu tritii s-a observat efect izotopic, spre deosebire de bromurare și nitrare (L. Melander; v. și p. 335).

Reacția de sulfonare aromatică se deosebește de reacțiile de bromurare și nitrare și din punct de vedere termodinamic: prima este reversibilă, cele din urmă sunt ireversibile. Faptul acesta influențează mersul reacției în acele cazuri în care se pot forma prin sulfonare doi produși izomeri, de ex. acizii α - și β -naftalinsulfonici sau acizii *o*- și *p*-fenolsulfonici. Dacă se lucrează la temperatură joasă, iar timpul de reacție este scurt, se formează mai mult sau numai izomerul cu viteza de formare cea mai mare. Reacția este controlată cinetic. Reacția inversă nu se produce. Astfel, la sulfonarea naftalinei și a fenolului, la temperatură joasă, se formează aproape numai izomerii α și *orto*. Aceștia sunt însă izomerii termodinamic instabili. Dacă se prelungește timpul de reacție și se ridică temperatura (în prezența agentului de sulfonare), se ajunge la o stare de echilibru în care predomină izomerii termodinamic stabili (β și *para*); în acest caz se spune că reacția este controlată termodinamic.

La reacțiile ireversibile, cum sunt bromurarea și nitrarea aromatică, proporția izomerilor stă numai sub control cinetic, de aceea prin nitrare se obține numai α -nitronaftalină (v. p. 536).

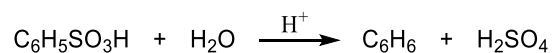
Proprietăți fizice. Acizii sulfonici aromatici sunt substanțe solide, frumos cristalizate, higroscopice. Au puncte de topire caracteristice. (Acidul benzensulfonic anhidru are p.t. 65°; cristalizat cu $1\frac{1}{2}$ H₂O are p.t. 43°.) Nu se pot distila fără descompunere decât în vid înaintat, în cantități mici.

Acizii sulfonici sunt acizi tari, comparabili cu acizii minerali. Se dizolvă ușor în apă. Sărurile lor sunt de asemenea ușor solubile. Prin sulfonare este posibil deci a transforma o combinație aromatică insolubilă, într-un derivat ușor solubil în apă. Această proprietate conferă acizilor sulfonici o mare importanță practică, în special în clasa coloranților, unde solubilitatea în apă este indispensabilă pentru colorarea fibrelor textile.

Proprietăți chimice. Reacțiile compușilor sulfonici aromatici se pot împărți în două categorii: acelea în care grupa sulfonică este înlocuită și acelea în care această grupă se modifică numai, transformându-se în derivați funcționali.

1. *Înlocuirea grupei sulfonice.* a. Prin topire cu un hidroxid de metal alcalin, grupa sulfonică se înlocuiește prin grupa hidroxil. Reacția aceasta constituie una din metodele generale de preparare a fenolilor (v. p. 489).

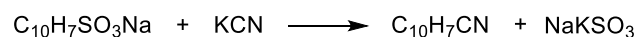
b. Prin încălzirea acizilor aril-sulfonici, cu acid sulfuric diluat, grupa sulfonică se elimină prin hidroliză:



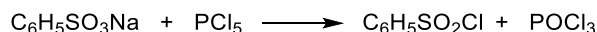
Reacția aceasta dovedește că reacția de sulfonare a nucleului aromatic este reversibilă, după cum s-a mai spus.

Experiența a arătat că reacția are loc la anumite temperaturi fixe, și anume pentru acidul benzensulfonic la 227°; pentru acizii *o*-, *m*- și *p*-toluensulfonici, la 188°, 155° și 186°; iar pentru acizii α - și β -naftalinsulfonici, la 70° și 115° (Vesely, Spriskov). Aceste praguri, firește numai aparente, se datoresc faptului că viteza de reacție variază mult cu temperatura și devine imperceptibilă sub o anumită temperatură (Ioffe).

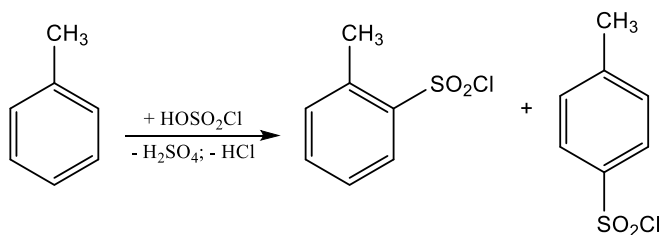
c. Grupa sulfonică poate fi înlocuită cu grupa nitril, prin topirea sării acidului sulfonic cu cianură de potasiu. Din sarea de sodiu a acidului β -naftalinsulfonic se obține β -naftonitrilul:



2. *Derivați funcționali ai acizilor sulfonici.* a. Prin tratarea sărurilor acizilor sulfonici cu pentaclorură de fosfor se obțin *clorurile acizilor sulfonici*, numite și *sulfocloruri*:

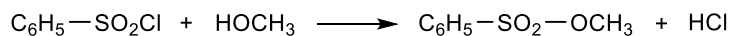


Clorurile acizilor sulfonici se obțin și direct din hidrocarburi aromatice, prin sulfonare cu un exces de acid clorsulfonic (*clorosulfonare*). Pornind de la toluen, se obțin cele două toluensulfocloruri izomere:



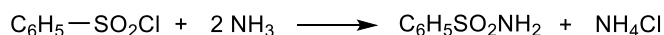
Sulfoclorurile sunt substanțe incolor, lichide distilabile sau solide cu puncte de topire joase, cu miros sufocant, insolubile în apă și hidrolizându-se de aceea numai încet cu apa. În multe reacții se utilizează *p*-toluensulfoclorura, p.t. 69° un subprodus de la fabricarea zaharinei (v. p. 831).

b. Sulfoclorurile reacționează cu alcoolii sau fenolii, în prezența hidroxidului de sodiu sau a piridinei, și dau *esterii acizilor sulfonici*, de ex. pornind de la benzensulfoclorură și metanol se obține benzensulfonatul de metil:



Esterii sulfonici ai alcoolilor se întrebuintează ca agenți de alchilare în același mod ca halogenurile de alchil și ca esterii acidului sulfuric și au, asupra acestora din urmă, avantajul de a nu fi toxici.

c. Sulfoclorurile reacționează cu amoniacul dând *amidele acizilor sulfonici* sau *sulfonamidele* (sulfamide):



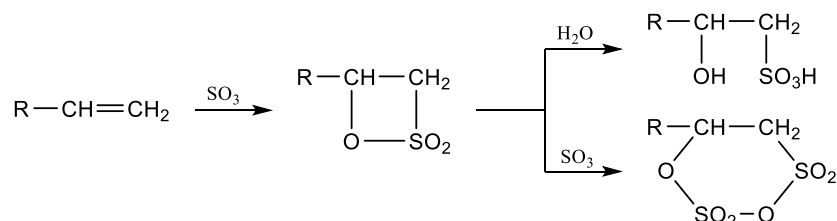
În mod similar reacționează sulfoclorurile cu aminele primare și secundare, dând sulfonamide alchilate la azot (v. p. 563).

Sulfonamidele sunt substanțe cristalizate, cu puncte de topire relativ înalte, de ex. benzensulfonamida, p.t. 153°; *p*-toluensulfonamida, p.t. 137°. Sulfonamidele au un caracter acid pronunțat, formând săruri cu metalele alcaline, de ex. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNa}$.

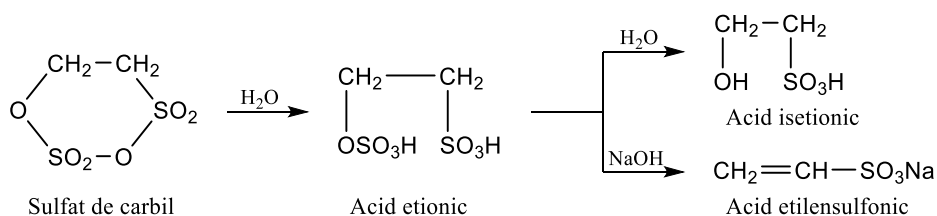
Prin tratare cu acid hipocloros (clorură de var și acid acetic) se obțin *mono-* sau *diclorsulfonamide*, RSO_2NHCl și RSO_2NCl_2 . Aceste substanțe, mult mai stabile decât alți compuși cu clor legat de azot, sunt agenți oxidanți puternici. Ele pun în libertate iod din iodura de potasiu, iar cu HCl pun în libertate clor, regenerând sulfonamida. *p*-Toluenclorsulfonamida sodată, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa}$, obținută din sulfonamidă, hipoclorit de sodiu și hidroxid de sodiu, se utilizează, sub numele de *cloramină T*, ca dezinfectant pentru răni și pentru apa de băut și ca neutralizant pentru iperită.

Acizi sulfonici alilatici. Alcanii și cicloalcanii nu pot fi sulfonați direct. Cu alchenele, acidul sulfuric dă esteri acizi (p. 253) și numai în condiții speciale, acizi sulfonici.

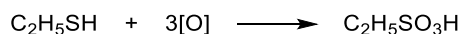
Astfel, trioxidul de sulf în soluție de dioxan dă cu alchenele *β-sultone* (esteri ciclici de acizi hidroxisulfonici), care nu sunt întotdeauna izolabile. Acestea trec cu apa în acizi hidroxi-β-sulfonici, în timp ce un exces de agent de sulfonare le transformă într-o anhidridă ciclică de sulfat-sulfonat (F. G. Bordwell, 1954):



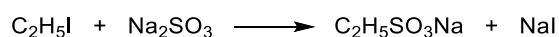
Etena, tratată astfel cu trioxid de sulf, dă așa-numitul *sulfat de carbil*. Prin hidratarea acestuia se formează *acidul etionic*, care se obține mai ușor prin sulfonarea etanolului, cel mai bine cu trioxid de sulf, folosindu-se bioxidul de sulf ca dizolvant. Acesta se transformă, prin hidroliză, în *acid isetionic*, iar prin eliminare de H_2SO_4 , în *acidul etilensulfonic*:



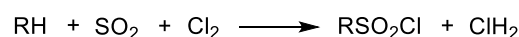
Acizii sulfonici alifatici se prepară din tioli prin oxidare energetică:



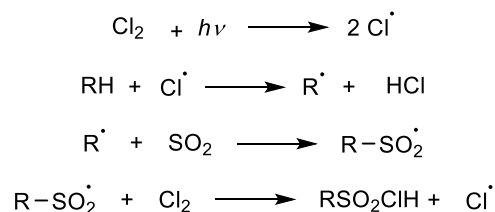
sau din compuși halogenați având atomi de halogen reactivi și sulfat de sodiu:



Grupa SO_2Cl poate fi apoi introdusă ușor în alcani și cicloalcani, prin acțiunea unui amestec de clor și bioxid de sulf, la lumină puternică:



Reacția are un mecanism înlanțuit (M. S. Kharasch, 1939)



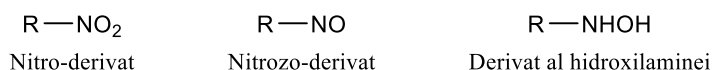
după care urmează o reacție de întrerupere a lanțului. Reacția aceasta se poate efectua și la întuneric, cu azoizobutironitril ca promotor.

Din sulfoclorurile preparate pe această cale din alcanii superiori (conținând grupa sulfonică repartizată la întâmplare în catenă) se obțin prin hidroliză acizi sulfonici numiți *mersoli*. Sărurile lor de sodiu (*mersolați*) servesc, în mari cantități, ca agenți de udare și înmuiere pentru textile.

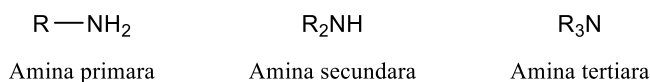
IV. COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI (I)

(FUNCTIUNI CU UN ATOM DE AZOT)

În scopul clasificării, ne putem închipui combinațiile organice ale azotului derivând de la compușii anorganici ai acestui element. Înlocuirea grupei hidroxil din acidul azotic, respectiv din acidul azotos, cu radicali organici, duce formal la *nitro-derivați* și *nitrozo-derivați*:



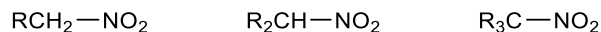
Prin substituie cu radicali, a unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din hidroxilamină, se obțin *derivații organici ai hidroxilaminei*, iar din amoniac derivă, în același mod, *aminele*, care pot fi *primare*, *secundare* și *terțiare*:



Compușii cu grupe funcționale conținând doi atomi de azot decurg în mod asemănător de la hidrazină, H_2N-NH_2 . Există însă combinații organice ale azotului, cum sunt *azo-derivații*, $R-N=N-R$, și altele, care nu pot fi derivate de la nici o combinație anorganică cunoscută.

1. NITRO DERIVAȚI

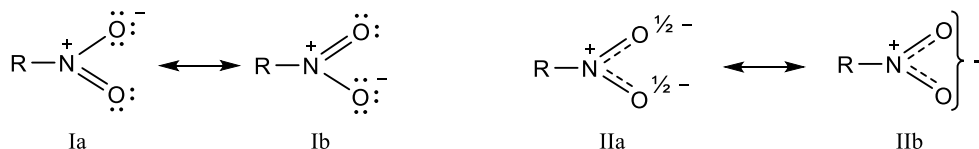
După natura atomului de carbon, de care este fixată grupa nitro, se disting *nitro-derivați primari*, *secundari* și *terțieri*:



Nitro-derivații aromatici, care conțin grupa nitro direct legată de un inel aromatic, cum este nitrobenzenul, $C_6H_5NO_2$, sunt, prin natura lor, terțieri. Nitro-derivații primari și secundari derivă deci fie de la alcani și cicloalcani (nitro-derivați alifatici), fie de la hidrocarburi aromatice, dar atunci au grupa nitro legată de o catenă laterală.

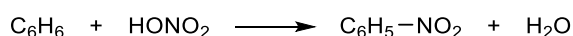
Structura grupei nitro. Atomul de azot are, în combinațiile sale, patru orbitali de legătură și grupează în jurul său maximum opt electroni. De aceea, formula teoriei clasice, cu ambii atomi de oxigen dublu legați de azot, nu este posibilă. Formula Ia, de mai jos, a teoriei electronice mai vechi (v. p. 50), cu unul din atomii de oxigen dublu legat și celălalt legat coordinativ, nu reprezintă nici ea, în mod satisfăcător, molecula reală, căci distanțele dintre atomul de azot și cei doi atomi de oxigen ar trebui să fie inegale. Măsurătorile de distanțe interatomice (în nitrometan, prin metoda difracției electronice, și în alți compuși, prin raze X) au arătat că ambii atomi de oxigen sunt la egală distanță de atomul de azot (1,22 Å), cu un unghi de 127–130° între cele două legături N–O. Pe de altă parte, dacă grupa nitro ar avea formula Ia, *p*-dinitrobenzenul ar trebui să aibă un moment electric diferit de zero, întocmai ca hidrochinona sau *p*-fenilendiamina (v. p. 111), în timp ce momentul electric al *p*-dinitrobenzenului este în realitate zero. Rezultă de aici că perechea de electroni π ai grupei nitro nu este localizată într-o legătură dublă adevărată, ci este egal repartizată

între cele două legături N—O, care sunt echivalente între ele (conjugare izovalentă), ceea ce se reprezintă prin două structuri limită Ia și Ib, sau prin formule cu IIa sau IIb:



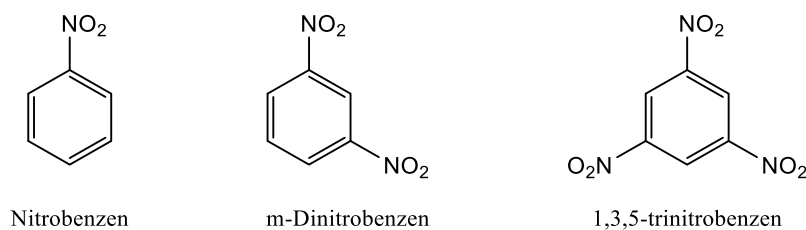
Metode de preparare. 1. *Nitrarea directă.* Se obțin nitro-derivați, prin reacția acidului azotic cu hidrocarburi, atât din seria alifatică cât și din cea aromatică; în cea din urmă, reacția decurge însă cu mai mare ușurință și are aplicații mult mai numeroase.

a. Din benzen se obține astfel *nitrobenzenul* (Mitscherlich, 1834):



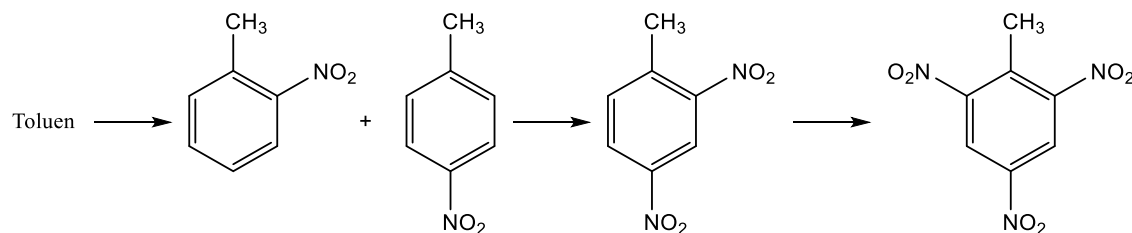
Pentru nitrarea hidrocarburilor aromatice se întrebuințează, de obicei, un amestec de acid azotic și acid sulfuric (acid sau *amestec* nitrant). Proporția celor doi acizi, concentrația lor și temperatura de lucru variază de la caz la caz. Uneori, nitrarea se poate realiza numai cu acid azotic, concentrat sau diluat. Mai rar se întrebuințează acid azotic amestecat cu acid acetic sau cu anhidridă acetică.

Grupele nitro sunt substituenți de ordinul II, care orientează substituția în poziția *meta* și o îngreunează. În consecință, introducerea unei a doua grupe nitro cere un acid nitrant mai concentrat și temperatură mai înaltă. Se poate introduce și o a treia grupă nitro în benzen, tot în *meta* față de primele două, în condiții de reacție și mai energice:



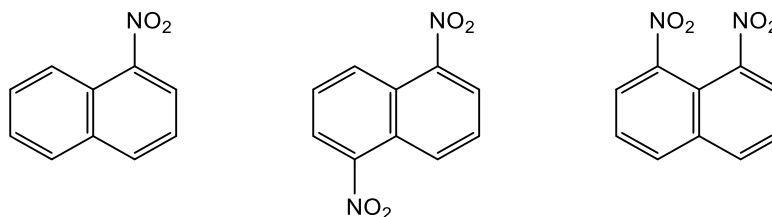
O a patra grupă nitro nu se poate introduce prin nitrare directă.

Prin nitrarea toluenului se formează un amestec compus, în cea mai mare parte, din *orto*- și *para*-nitrotoluen și conținând mici cantități de *m*-nitroderivat. Prin continuarea nitrării se obține 2,4-dinitrotoluen și în sfârșit 2,4,6-trinitrotoluen:



Xilenii și ceilalți omologi ai benzenului reacționează în mod asemănător.

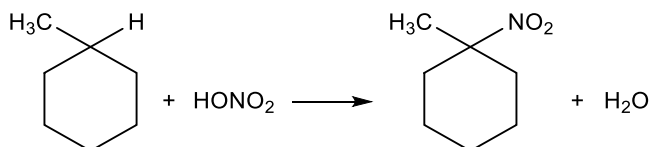
În naftalină se pot introduce grupe nitro, prin nitrare directă, numai în pozițiile α : se obține întâi α -nitronaftalina, care prin nitrare mai energică trece în 1,5- și 1,8-dinitronaftaline:



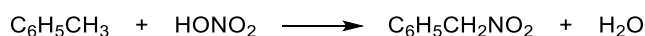
β -Nitronaftalina se prepară prin metode indirecte (v. p. 602).

Nu numai hidrocarburile aromatice pot fi nirate direct ci și mulți alți compuși aromatici, cum sunt derivații halogenați, fenolii, aminele, aldehydele și acizii aromatici. Marele număr de produși ce se obțin, precum și posibilitățile de transformare ale acestora, fac din nitrarea directă una dintre cele mai importante metode sintetice din seria aromatică.

b. Hidrocarburile saturate, alcani și cicloalcani, pot fi de asemenea nirate, condițiile de lucru sunt însă diferite. Se lucrează cu acid azotic diluat (10–20%), la 115–120°, în recipiente de presiune (M. I. Konovalov, 1894) sau cu acid de 50%, la 95°. Reactivitatea legăturilor C–H din hidrocarburile saturate descrește în ordinea: terțiar > secundar > primar. Astfel, metilciclohexanul dă numai un nitro-derivat terțiar:

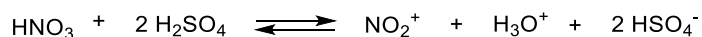


În condiții similare, toluenul se nitrează în catena laterală, dând fenilnitrometan:



După un alt procedeu, aplicabil la alcanii inferiori, inclusiv metanul, și la ciclohexan, nitrarea se efectuează trecând hidrocarbura și acid azotic concentrat, în fază gazoasă, printr-un tub, la cca. 400°. Din omologii metanului până la C₆ se obțin, alături de nitro-derivații alcanului respectiv care constituie produsul principal al reacției, și nitro-derivații omologilor inferiori. Așa de ex., din *n*-pentan, alături de 1-, 2- și 3-nitropentani (în proporție aproape egală), se obține și 1-nitrobutan, 1-nitropropan, nitroetan și nitrometan (H. B. Hass, 1930).

Mecanismul reacțiilor de nitrare directă. 1. *a. Mecanismul mirării heterolitice a nucleului aromatic.* Este dovedit că forma activă a agentului de nitrare al inelului aromatic este *ionul de nitroniu*, NO₂⁺. Acest cation ia naștere în reacția dintre acidul azotic și acidul sulfuric (sau alți acizi tari):



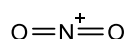
Intermediar se formează probabil ionul de nitracidu: $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_3^+$, care disociază în NO_2^+ și H_2O .

Prin măsurători crioscopice (după metoda de la p. 149) s-a dovedit că la dizolvarea acidului azotic în acid sulfuric se formează patru ioni (factor van't Hoff = 3,82), în conformitate cu ecuația chimică de mai sus. În timpul electrolizei acestor soluții, acidul azotic migrează spre catod, ceea ce dovedește prezența sa sub formă de cation.

Studiul spectrelor soluțiilor de acid azotic, în acizi tari, dovedește prezența ionului de nitroniu, în concentrație mare, în aceste soluții. Soluțiile apoase de nitrați și de acid azotic prezintă o bandă de absorbție în ultraviolet, la 300 mμ, datorită ionului de nitrat, NO_3^- . La soluțiile în acid sulfuric această bandă dispăre, în schimb apare o bandă la 270 mμ, ceea ce denotă o schimbare a structurii. Informații mai precise dau spectrele Raman și infraroșii. Ionul NO_2^+ fiind izoelectronic cu CO_2 , este de așteptat ca cei doi compuși să aibă spectre mult asemănătoare, ceea ce experiența a confirmat (J. Chédin, 1946). Soluțiile de HNO_3 în HClO_4 și în H_2SO_4 prezintă în spectrul Raman o bandă de vibrație de alungire simetrică la 1400 cm^{-1} și în spectrul în infraroșu o bandă de vibrație de alungire antisimetrică la 2375 cm^{-1} , mult apropiate de benzile respective ale moleculei de CO , (v. fig. 29, p. 97).

În sfârșit s-au putut izola săruri de nitroniu cristalizate, de ex. în perclorat, $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ (Hantzsch; Hammett; Hughes și Ingold) și în fluoroborat, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ (Olah). Ultimul este stabil până la 170° și este un agent de nitrare foarte energetic.

Prin cercetarea cu raze X a cristalelor de perclorat de nitroniu s-a dovedit că ionul de nitroniu are o formă liniară, întocmai ca molecula de bioxid de carbon:

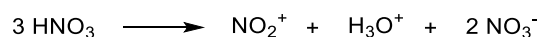


b. Participarea efectivă a ionului de nitroniu, la reacția de nitrare cu amestec nitrant, reiese clar din variația vitezei de reacție cu concentrația acidului sulfuric. În H_2SO_4 de 80%, viteza de reacție este foarte mică. Viteza crește de cca. 1000 ori, când concentrația acidului sulfuric se urcă de la 80 % la 90 %. Această creștere a vitezei de reacție corespunde unei creșteri a concentrației ionului NO_2^+ , prin deplasarea echilibrului (1) spre dreapta. În acid sulfuric de 90%, acidul azotic este în întregime transformat în ion de nitroniu. Când concentrația de acid sulfuric trece de 90%, viteza de reacție scade din nou, din cauze încă nelămurite.

c. Măsurătorile cinetice au contribuit mult la cunoașterea mecanismului nitrării aromatice. Dacă se lucrează într-un dizolvant inert (acid acetic sau nitrometan, fără acid sulfuric), cu un exces de acid azotic atât de mare încât concentrația să poată fi considerată constantă (exces constant), viteza de reacție este constantă, independentă de natura și concentrația compusului aromatic, dacă acesta are reactivitate normală; benzenul și toluenul reacționează cu aceeași viteză (reacție de ordinul zero):

$$v = k_0$$

Faptul că în ecuația cinetică nu apare concentrația compusului aromatic dovedește că reacția lentă, determinantă de viteză, este formarea ionului de nitroniu:



Ionul de nitroniu reacționează cu compusul aromatic repede, îndată ce se formează; din cauza aceasta, el nu influențează cinetica globală.

Dacă în loc de benzen sau toluen se nistrează în aceleași condiții (exces constant de HNO_3) un compus aromatic mai puțin reactiv, de ex. clorbenzen, reacția prin care se consumă ionul NO_2^+ devine lentă și acest ion poate atinge în soluție o anumită concentrație de echilibru, mică, dar constantă. În acest caz, viteza de reacție este proporțională cu concentrația compusului aromatic (reacția este de ordinul I):

$$v = k_1[\text{ArH}]$$

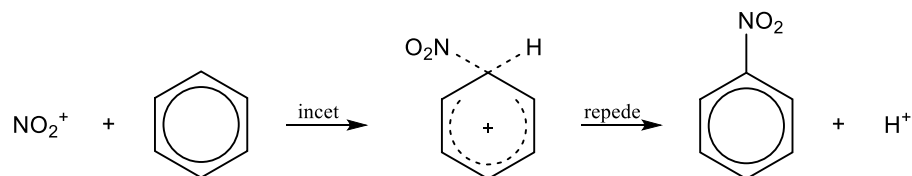
Dacă, în sfârșit, nitrarea se efectuează într-un amestec de acid sulfuric și acid azotic, în care acidul azotic este în întregime transformat în ioni de nitroniu; conform ecuației 1 de mai sus, atunci viteza de reacție este proporțională și

cu concentrația ionului NO_2^+ , care, la rândul ei, este egală cu concentrația acidului azotic (reacție de ordinul II):

$$v = k_2[\text{ArH}] [\text{HNO}_3]$$

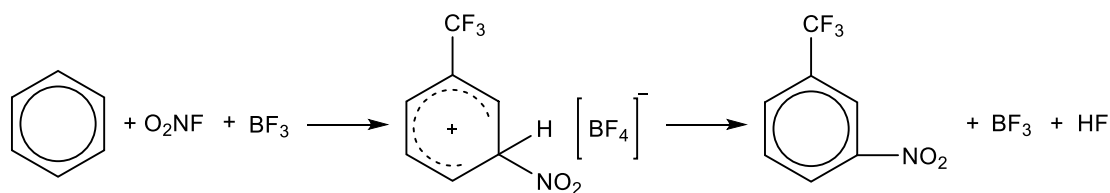
În aceste condiții, viteza de reacție este atât de mare încât ea nu mai poate fi măsurată decât numai dacă ArH este foarte puțin reactiv, ca de ex. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (C. K. Ingold și E. D. Hughes, 1950).

d. Reacția ionului de nitroniu cu hidrocarbura aromatică decurge în două etape, printr-un mecanism cu complex intermediar caracteristic pentru reacțiile de substituție aromatică electrofilă:



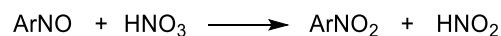
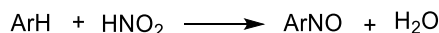
Prima etapă, adiția ionului de nitroniu, este reacția lentă, determinantă de viteză. Etapa a doua, eliminarea protonului, este o reacție rapidă, după cum rezultă din lipsa unui efect izoionic (v. p. 335).

Intermediarul ionic al reacției de nitrare aromatică a putut fi izolat, ca fluoroborat, prin tratarea trifluormetil-benzenului cu fluorură de nitril și fluorură de bor (G. A. Olah, 1958):



Substanța este stabilă sub -50° , dar se transformă cantitativ, peste această temperatură, în m-nitro-trifluormetil-benzen, fluorură de bor și acid fluorhidric.

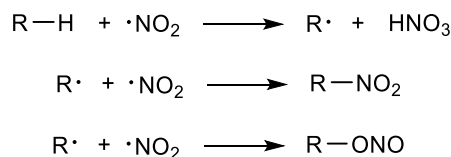
e. *Nitrare prin nitrozare preliminară.* Compușii aromatici foarte reactivi, cum sunt fenolii și aminele, se nitrează printr-un mecanism diferit, și anume: prin reacție cu acid azotos se produce întâi o nitrozare, iar nitrozo-derivatul format se oxidează apoi pe socoteala acidului azotic, regenerând acidul azotos:



2. *Mecanismul nitrării homolice a hidrocarburilor saturate.* Numeroase simptome indică un mecanism prin radicali liberi. Nitrarea în fază gazoasă este accelerată de mici adaosuri de O_2 , Cl_2 , sau Br_2 , care fără îndoială au rolul de promotori în reacția inițială de formare a radicalilor liberi $\text{R}\cdot$, din hidrocarbura RH . De asemenea, reacția este accelerată de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ care, după cum se știe, formează radicali $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ prin descompunere termică. Nitrarea în fază gazoasă poate fi efectuată și cu hipoazotidă, în loc de acid azotic. Reacția este întârziată de NO , un cunoscut inhibitor al multor reacții radicalice în fază gazoasă și ea este, de asemenea, întârziată de mărirea raportului dintre suprafața și volumul reactorului.

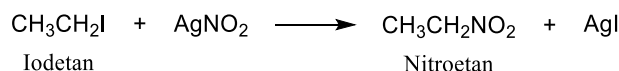
La nitrarea în fază lichidă, apariția de radicali liberi se manifestă prin aceea că (+)-3-metilheptanul dă, cu acid azotic de 50%, 3-nitro-3-metilheptanul racemic, iar cis-decalina dă, în condiții similare, 9-nitro-trans-decalina. Asemenea racemizări și izomerizări sterice nu pot avea loc decât în radicali liberi (H. Schechter, 1963). Formarea de nitro-derivați inferiori, la nitrarea la temperatură înaltă, se explică, de asemenea, prin formarea de radicali liberi, aceștia având tendința să se rupă în radicali inferiori și alchene (p. 374).

Agentul de nitrare propriu-zis este probabil hipoazotida, provenită din acid azotic (A. I. Titov, 1946). Reacția nu este înlănuțuită:



Nitriții de alchil, care apar ca produși secundari, sunt oxidați mai departe.

2. *Nitro-alcani*. Metoda clasică de laborator, pentru prepararea nitroderivaților alifatici, constă în tratarea compușilor halogenați reactivi, cu nitrit de argint (Victor Meyer, 1876):

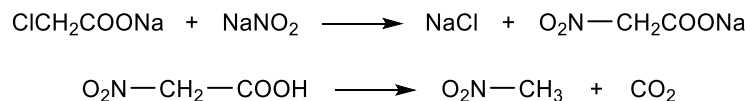


Alături de nitro-derivați se formează, în această reacție, și esterii acidului azotos izomeri cu ei, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-ONO}$. Cei doi produși sunt ușor de recunoscut: nitro-derivații trec prin reducere în amine, în timp ce nitriții de alchil dau alcoolul respectiv și amoniac. Prin metoda aceasta se obțin randamente bune numai cu compuși halogenați primari.

O variantă modernă a acestei metode (N. Kornblum, 1956) folosește, în loc de nitrit de argint, nitrit de sodiu și dizolvanți, cum sunt dimetilformamida sau dimetilsulfoxidul, în care anionii, NO_2^- slab solvatați, sunt deosebit de activi. În acest fel se pot obține și nitro-derivați alifatici secundari.

La compușii halogenați primari, reacția decurge cu mecanism $\text{S}_\text{N}2$, după cum arată măsurătorile cinetice, nu însă la compușii halogenați terțiari, care reacționează numai după mecanism $\text{S}_\text{N}1$ (și, în cazul de față, dau numai alchene, prin reacții cu mecanism $\text{E}1$; v. și p. 194).

Mult utilizată pentru prepararea nitrometanului în laborator este reacția acidului monocloracetic (sub formă de sare de sodiu) cu nitrit de sodiu. Acidul nitroacetic format intermediar, neizolabil, se decarboxilează imediat, pe măsură ce se formează:

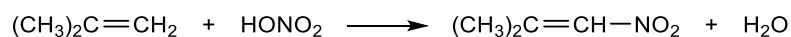


3. *Nitro-alchene* se obțin prin deshidratarea β -nitro-alcoolilor cu agenți deshidratanți puternici, cum sunt sulfatul acid de sodiu sau pentoxidul de fosfor:

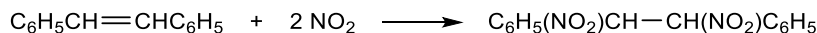


Nitro-alcoolii, necesari pentru această preparare, se formează prin condensarea alchidelor sau cetonelor cu nitro-alcani (v. această reacție, p. 503). Nitroetanolul, formulat mai sus, se mai poate obține sub forma nitratului său, $\text{O}_2\text{N-O-CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ din etenă și acid azotic conc., sau din etilenoxid și hipoazotidă.

Izobutena poate fi nitrata direct cu acid azotic fumans:



4. O metodă cu aplicații restrânse, pentru obținerea unor derivați dinitrici, constă în adiția hipoazotidei la dubla legătură alchenică (v. și p. 253). Din stilben se formează 1,2-dinitro-1,2-difeniletanul:



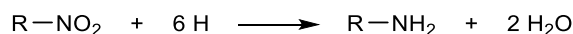
Difenilbutadiena reacționează la fel (v. p. 297), adăunând hipoazotida în poziția 1,4. Antracenul reacționează în poziția 9,10 și dă 9,10-dinitro- 9,10-dihidroantracenul.

Proprietăți fizice. Nitro-alkanii sunt lichide incolore, cu puncte de fierbere ridicate față de greutatea lor moleculară: *nitrometanul*, p.f. 101°, *nitroetanul* 114°. Nitro-derivații aromatici sunt substanțe lichide sau solide, cu o culoare slab gălbuie. *Nitrobenzenul* are p.f. 210°, *o-nitrotoluenul* este lichid (p.f. 222°), *p-nitrotoluenul* este solid (p.t. 52°), *m-dinitrobenzenul* solid (p.t. 89°). Polinitro-derivații aromatici sunt solizi.

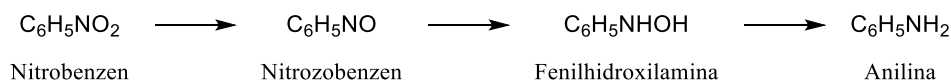
Nitro-derivații, în special cei aromatici, au în miros puternic de migdale amare. Sunt slab toxici.

În apă, nitro-derivații sunt practic insolubili; cu alcool, eter și benzen, se amestecă în orice proporție. Sunt mai denși decât apa.

Proprietăți chimice. 1. *Reacții generale ale nitro-derivaților. Reduceri.* Cu hidrogen în stare născândă, în soluție acidă, de ex. cu acid clorhidric și fer, staniu sau alte metale, precum și cu sulfură de amoniu (N. N. Zinin), nitro-derivații se reduc ușor și dau amine primare:



Această reacție își face drumul peste doi produși intermediari, *nitrozo-derivații* și *derivații substituiți ai hidroxilaminei*, și poate fi reprezentată schematic, în cazul nitrobenzenului (F. Haber; E. Bamberger):

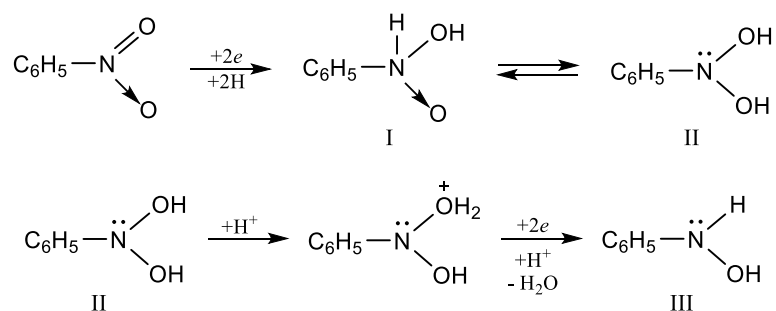


Dacă se lucrează în mediu acid se formează de-a dreptul amina primară, fără să fie posibilă izolarea unuia din produși intermediari. În mediu neutru însă, de ex. cu zinc în prezență de clorură de amoniu sau cu amalgam de aluminiu, se poate izola derivatul hidroxilaminic.

Nitrozo-derivații nu pot fi obținuți, prin reducerea directă a nitro-derivaților, decât în mod excepțional (de ex. în cazul o,o'-dinitrobifenilului, care dă o,o'-dinitrozobifenil, stabilizat prin formarea intramoleculară a unui dimer; v. p. 549).

După cercetări mai recente, intermediarul în reducerea nitrobenzenului la fenilhidroxilamină nu este nitrozobenzenul, ci N,N-dihidroxianilina (II), tautomeră cu fenilhidroxilamino-N-oxidul (I), un compus neizolabil,

situat pe aceeași treaptă de oxidare ca nitrozobenzenul (= $C_6H_5NO_2 + H_2O$). Acest compus ia naștere prin transfer de electroni de la metal și acceptare de protoni din soluție și se reduce, în continuare, în mod similar, până la fenilhidroxilamină (III) (E. A. Braude, R. P. Linstead, 1954):



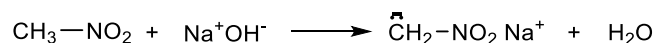
Interesantă este *reducerea electrolitică* (reducerea catodică) a nitro-derivaților. Dacă se efectuează reducerea nitrobenzenului în soluție slab acetică, tamponată cu acetat de sodiu, reacția se oprește la fenilhidroxilamină. Potențialul la catod (de nichel), în această soluție, nu este suficient pentru reducerea fenilhidroxilaminei la anilină.

Dacă se efectuează reducerea electrolitică în soluție de acid sulfuric diluat se formează *p*-aminofenol, prin transpoziția fenilhidroxilaminei (v. p. 551).

În soluție alcalină reducerea nitro-derivaților (în special aromatici) ia în curs diferit (v. cap. „Azoxi-derivați, azo-derivați și hidrazo-derivați aromatici”, p. 582).

2. Reacții specifice ale nitro-derivaților primari și secundari. a. Tautomeria nitro-derivaților.

Nitro-derivații primari și secundari, deși sunt în aparență neutri (de ex. față de indicatorii obișnuiți), dau naștere la săruri cu hidroxizii metalelor alcaline:



În această reacție, nitro-derivatul elimină un proton, care este acceptat de baza HO^- . Potrivit definiției (p. 201), o substanță care poate ceda un proton unei baze este un acid. Nitro-derivații primari și secundari sunt deci acizi (slabi), iar reacția de mai sus este o neutralizare. Totuși, această reacție se deosebește de neutralizarea unui acid obișnuit, care este instantanee, prin aceea că este *lentă* (are o viteză de reacție măsurabilă). Viteza mică a reacției se datorește faptului că protonul eliminat, se desprinde de la un atom de carbon și nu de la oxigen, ca în majoritatea acizilor obișnuiți. Acizii care se comportă astfel se numesc *pseudo-acizi*.

Formarea sării unui nitro-derivat se poate constata prin măsurarea conductibilității electrice. De ex., conductibilitatea soluției apoase a nitrometanului la 0° este extrem de mică, fiindcă acest compus este extrem de puțin ionizat. Dacă se adaugă un echivalent de $Ba(OH)_2$ conductibilitatea soluției are în primul moment valoarea pe care ar avea-o dacă nitro-derivatul nu ar fi prezent. Pe măsură ce se produce neutralizarea, conductibilitatea scade (dispar ioni HO^-) și ea atinge, după cca. 15 min., valoarea caracteristică a sării de bariu a nitroderivatului.

Numai nitro-derivații primari și secundari formează săruri de sodiu. Nitro-derivații terțiari (printre care se numără și cei aromatici) nu posedă atomi de hidrogen eliminabili ca protoni, la carbonul de care este legată grupa nitro. Formarea de săruri cu metalele alcaline poate deci servi pentru a distinge nitro-derivații primari și secundari de cei terțiari.

Prin acidularea soluțiilor apoase ale sărurilor nitro-derivaților, cu un acid tare (de ex. HCl), ar fi de așteptat să se obțină din nou nitro-derivatul de la care s-a pornit. În realitate se formează întâi un izomer cu caracter mai acid, numit de aceea *aci-nitro-derivat* sau *acid nitronic*, care se transformă abia după câțva timp în nitro-derivatul „normal”.

Fenomenul se prezintă caracteristic la *fenilnitrometan*, $C_6H_5CH_2NO_2$. Această substanță este un lichid neutru, insolubil în apă. Prin agitare îndelungată cu hidroxid de sodiu conc., ea se dizolvă dând o sare, care se poate izola în stare solidă. Prin acidularea soluției acestei sări se precipită o substanță cristalizată, cu p.t. 84° , izomeră cu fenilnitrometanul (Holleman, Hantzsch, Kononov, 1896). *aci*-Fenilnitrometanul nu este stabil: după câțva timp (câteva ore; la încălzire slabă, câteva minute), cristalele se transformă în fenilnitrometan normal, lichid.

În cazul nitro-alcanilor simpli, cum sunt nitrometanul și nitroetanul, *aci*-nitro-derivații nu au putut fi izolați în stare pură, ca la fenilnitrometan, fiindcă sunt mai nestabili și se transformă mai ușor în izomerii normali. Existența lor în soluție a fost însă dovedită prin măsurarea conductibilității electrice, căci formele *aci*, fiind acizi adevărați, sunt ionizate. Așa de ex., dacă se adaugă un echivalent de HCl soluției sării de sodiu a unui *aci*-nitro-derivat, conductibilitatea este în primul moment mare, datorită *aci*-nitro-derivatului format, care este un acid tare. Conductibilitatea soluției scade însă după un anumit timp (15 min. la 0°) până la o valoare mică, constantă, determinată de nitro-derivatul normal și de clorura de sodiu prezente.

aci-Nitro-derivații sunt acizi relativ tari. Astfel *aci*-fenilnitrometanul se dizolvă imediat în hidroxid de sodiu, și nu încet ca forma normală. Spre deosebire de forma normală, *aci*-fenilnitrometanul se dizolvă și în carbonat de sodiu, cu degajare de CO_2 .

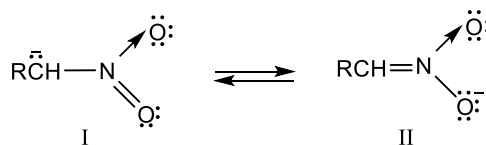
aci-Nitro-derivații dau cu soluția de clorură ferică o colorație roșie intensă, asemănătoare cu aceea produsă de enoli și fenoli. Această reacție servește la identificarea lor.

Pe baza acestei comportări se atribuie celor două forme izomere ale unui nitro-derivat (primar) următoarele formule:



Deoarece cele două forme izomere se găsesc în echilibru, ele sunt *tautomere* (p. 356).

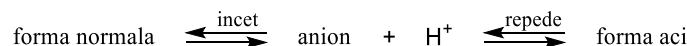
Forma normală și forma *aci* dau naștere, prin reacție cu o bază, aceleași sări. Ca și în alte cazuri de tautomerie prototropică, *formele tautomere formează, prin pierderea unui proton, un anion comun*. Pentru structura anionului nitro-derivaților au fost luate în considerație formulele I sau, II:



Aceste două formule se deosebesc numai prin locul unor perechi de electroni, nucleele atomilor aflându-se în aceleași poziții în ambele cazuri. Ele nu reprezintă deci două substanțe diferite, ci una și aceeași (structuri limită). Repartiția electronilor în ionul *aci*-nitro-derivaților nu

este corect reprezentată nici prin I, nici prin II, ci este intermediară între acestea (*anion mezomer* sau *conjugat*). În reacțiile lor, anionii conjugați ai *aci*-nitro-derivaților se comportă fie conform structurii I, fie conform II, după cum se va arăta mai departe.

Soluțiile apoase diluate ale nitro-alcanilor simpli conțin, alături de forma normală, în proporție foarte mică, și forma *aci*. Echilibrul între cele două forme se stabilește prin intermediul anionului comun:



Constanta K_i a echilibrului formă normală \rightleftharpoons formă *aci*, se poate afla din constanta de aciditate K_{ac} a formei *aci*, și K_n , a formei normale. Prima se determină din valoarea inițială a conductibilității unei soluții de *aci*-nitro-derivat sodat proaspăt acidulată, iar ultima din valoarea finală a conductibilității aceleiași soluții (v. experiența descrisă mai sus):

$$K_{ac} = \frac{[H^+][anion]}{[forma aci]}$$

$$K_n = \frac{[H^+][anion]}{[forma normală]}$$

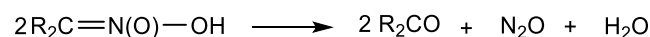
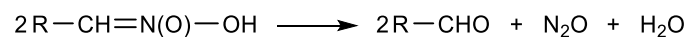
Cei doi acizi având în ion comun, raportul constantelor lor de aciditate este egal cu raportul dintre concentrațiile izomerilor:

$$\frac{K_n}{K_{ac}} = \frac{[forma aci]}{[forma normală]} = K_i$$

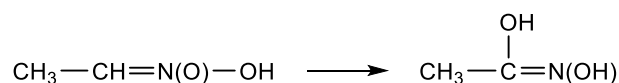
Pe calea aceasta au fost găsite următoarele rezultate (valabile pentru o soluție apoasă diluată, la 25°):

Forma normală:	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CH ₂ NO ₂	(CH ₃) ₂ CHNO ₂
K_{ac}	5,6 • 10 ⁻⁴	3,9 • 10 ⁻⁵	7,7 • 10 ⁻⁷
K_n	6,1 • 10 ⁻¹¹	3,5 • 10 ⁻⁹	2,1 • 10 ⁻⁸
Proporția de formă <i>aci</i> :			
(K_i • 100)	0,000011%	0,0089%	0,275%

b. Sărurile de sodiu ale *aci*-nitro-derivaților se descompun cu un exces de acid mineral rece (se toarnă soluția sării în acid) dând aldehyde, respectiv cetone (M. Konovalov, 1893; J. U. Nef, 1894):

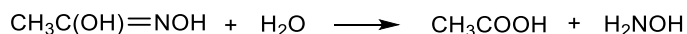


c. În prezența acizilor tari, *aci*-nitro-derivații primari se transformă parțial în acizi hidroxamici:



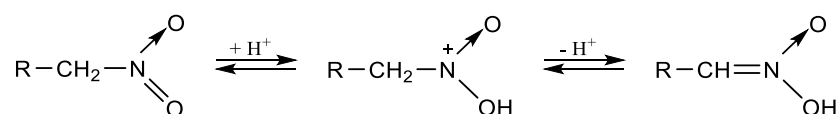
Prin încălzirea nitro-derivaților primari cu acid sulfuric de 85% sau cu alți acizi tari se elimină azotul din moleculă sub formă de hidroxilamină și se obțin acizi carboxilici. Din nitroetan ia

naștere astfel acid acetic, din 1-nitrobutan acid butiric (V. Meyer, 1873). Intermediar se formează, și în acest caz, acidul hidroxamic, care este hidrolizat apoi de acidul mineral (E. Bamberger, 1901):

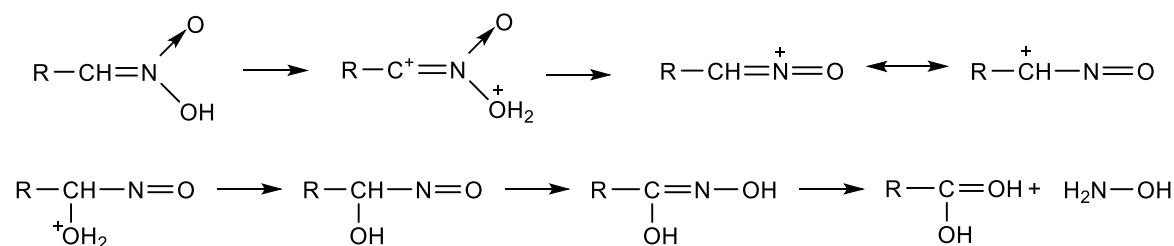


Reacția aceasta a fost propusă ca metodă industrială pentru prepararea hidroxilaminei și a acizilor carboxilici inferiori, din nitro-derivații obținuți prin nitrarea alcanilor în fază gazoasă (H. B. Hass, 1939).

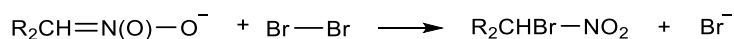
Mecanismul acestei reacții este următorul: sub acțiunea acidului tare, nitro-derivatul adăunează un proton. *Compusul protonat rezultat poate elimina reversibil, fie acest proton, fie un proton de la alt atom al moleculei.* Se formează astfel un *aci*-nitro-derivat:



aci-Nitro-derivatul elimină o moleculă de apă sub acțiunea acidului și dă probabil un carbocation, care se stabilizează prin reacția cu dizolvantul apa:



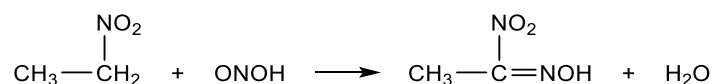
d. Clorul, bromul și iodul reacționează repede cu sărurile de sodiu ale nitro-derivaților, respectiv cu soluțiile acestora în hidroxizi alcalini și dau compuși halogenați, cu halogenul legat de același atom de carbon care poartă grupa nitro:



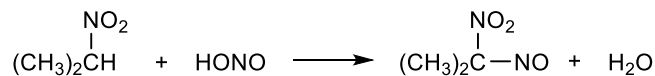
În cazul nitro-derivaților primari se obțin compuși dihalogenați, $\text{RCHBr}_2\text{NO}_2$, dacă se lucrează cu un exces de halogen. Reacția aceasta servește pentru a distinge nitro-derivații primari de cei secundari.

Nitro-derivații se pot bromura și în soluție acidă. În acest caz se formează, de asemenea, intermediar *aci*-nitro-derivat, în modul arătat mai sus.

e. Nitro-derivații primari reacționează cu acidul azotos dând *acizi nitrolici*, de ex. din nitroetan, acid etannitrolic:

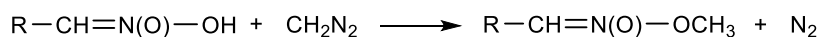


În mod asemănător reacționează nitro-derivații secundari dând *pseudo-nitroli* (nitrozo-nitro-derivați):

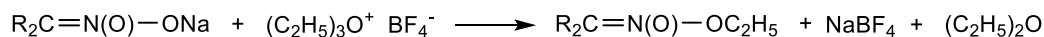


Acizii nitrolici sunt incolori și se dizolvă în hidroxid de sodiu, formând săruri roșii; pseudo-nitrolii au, datorită grupei nitrozo pe care o conțin, o culoare albastră și sunt neutri. Aceste combinații pot servi la identificarea nitro-derivaților primari și secundari. Nitro-derivații terțiari nu reacționează cu acidul azotos.

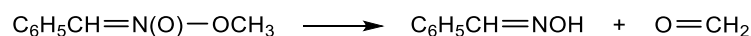
f. *aci*-Nitro-derivații reacționează repede, iar nitro-derivații normali reacționează încet cu diazometan, dând esteri ai formei *aci* (nitronații de metil):



Cu randamente mari se obțin nitronații de etil, din nitronați de sodiu cu fluoroborat de trietiloxoni:



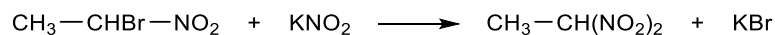
Nitronații de alchil se descompun ușor, la slabă încălzire, în oxime și aldehyde:



g. Nitro-derivații primari și secundari se condensează cu aldehidele și cetonele (v. cap. „Aldehyde și cetone”).

Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Nitrometanul*, CH_3NO_2 , p.f. 101° , are până astăzi numai puține întrebuințări practice. *Triclornitrometanul*, *cloropicrina*, Cl_3CNO_2 , lichid incolor cu p.f. 112° , se prepară din acid picric și din alți nitro-derivați, prin clorurare distructivă cu clorură de var. Este un toxic pulmonar (gaz de luptă).

1,1-Dinitro-derivații alifatici se obțin prin mai multe metode, de ex. prin oxidarea acizilor nitrolici sau a pseudo-nitrolilor cu oxidanți puternici, sau prin reacția dintre brom-nitro-derivați cu nitriți alcalini:



Substanțele conținând grupa $-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ sunt acizi relativ tari. Astfel, în timp ce nitro-metanul, CH_3NO_2 , are, cum s-a arătat mai sus, o constantă de ionizare de ordinul 10^{-10} , dinitrometanul, $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$, are o constantă de ordinul 10^{-4} și este deci un acid de tăria acidului formic, iar trinitrometanul, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, cu $K \approx 10^{-1}$, se apropie de acizii tari.

Trinitrometanul sau nitroformul formează cristale incolore și dă soluții incolore în dizolvanți neionizanți. Soluția apoasă este însă galbenă, probabil din cauza formării anionului $\text{C}(\text{NO}_2)_2=\text{NO}-\text{O}^-$. Culoarea acestor soluții devine mai palidă la adăugare de acizi tari, prin retrogradarea ionizării. Sărurile trinitrometanului sunt de asemenea galbene.

Tetranitrometanul, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, este un lichid incolor cu p.f. 126° , p.t. 13° . Se formează prin nitrarea distructivă a multor combinații organice, de ex. din anhidridă acetică și acid azotic fumans.

Deși s-au propus și alte formule pentru tetranitrometan (de ex. $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}-\text{ONO}$) structura simetrică este cea mai probabilă, fiindcă momentul electric al substanței este zero. Tetranitrometanul poate fi distilat fără descompunere; amestecurile cu hidrocarburi pot însă exploda violent. Tetranitrometanul formează cu alchenele combinații moleculare

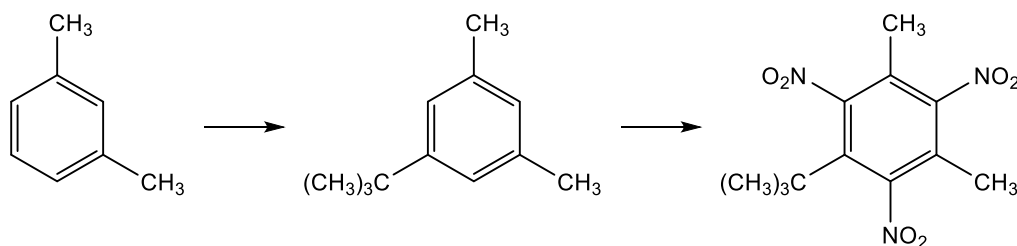
galben-brune, ce se utilizează pentru recunoașterea alchenelor (Ostromíslenski).

Nitroetena, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$, cea mai simplă dintre nitro-alchene (prepararea v. p. 639), este un lichid cu p.f. $98,5^\circ$, puternic lacrimogen, cu o mare tendință spre polimerizare. Din cauza conjugării cu grupa NO_2 , dubla legătură a nitro-alchenelor ia parte la numeroase reacții de adiție cu reactanți nucleofili și la sinteze dien.

Nitrobenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ p.f. 210° , este un lichid slab gălbui, mai dens decât apa, cu un miros puternic de migdale amare. Servește mai ales la fabricarea anilinei, a benzidinei și, sub numele de esență de mirban, ca substanță mirositoare ieftină.

2,4,6-Trinitrotoluenul, *trotitul*, TNT, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, cristale cu p.t. 81° , este unul dintre explozivii cei mai întrebuințați. Are avantajul de a fi foarte stabil și de a nu exploda decât sub influența unui exploziv inițial puternic. Poate fi manipulat fără pericol și arde, când este aprins, fără explozie. Fiind neutru, nu atacă recipientele metalice în care se conservă. Se întrebuințează în proiectile de artilerie sau bombe de avion, topit sau comprimat la mai multe mii de kg/cm sau, amestecat cu azotat de amoniu, în explozivii de siguranță pentru mine.

Moscul sintetic este trinitro-1,3-dimetil-5-*terț*-butilbenzenul. Se prepară pornind de la *m*-xilen care se condensează cu clorura de izobutil, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$, după schema Friedel-Crafts anormală (p. 330), și apoi se nitrează:

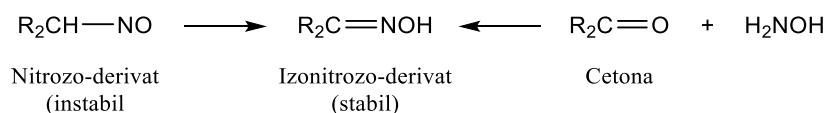


Această substanță servește, împreună cu altele cu structură similară, în parfumerie, ca înlocuitor al moscului natural, având un miros asemănător cu al acestuia.

În natură nu se întâlnesc decât puțini nitro-derivați. Printre aceștia se numără antibioticul *cloromicetina* (vol. II).

2. NITROZO-DERIVAȚI

Nitrozo-derivații primari și secundari sunt nestabili și de aceea puțin cunoscuți. Ei au o tendință pronunțată de a trece spontan în izonitrozo-derivați:

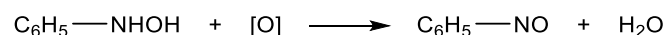


Izonitrozo-derivații sau *oximele* se mai pot obține din aldehide sau cetone și hidroxilamină. Raporturile de stabilitate sunt, după cum se vede, inversate față de nitro-derivați: la aceștia din urmă formele normale sunt cele stabile, iar formele *izo* sau *aci* sunt nestabile. Nitrozo-derivații terțiari nu se pot izomeriza în forma *izo* și sunt prin urmare stabili.

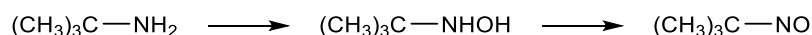
Despre izonitrozo-derivați v. cap. „Oxime”.

Metode de preparare. Sunt două metode mai importante pentru introducerea grupei nitrozo în molecule organice:

1. *Oxidarea* derivaților hidroxilaminici duce la nitrozo-derivați; din fenilhidroxilamină, cu dicromat de potasiu, se obține *nitrozobenzen*:

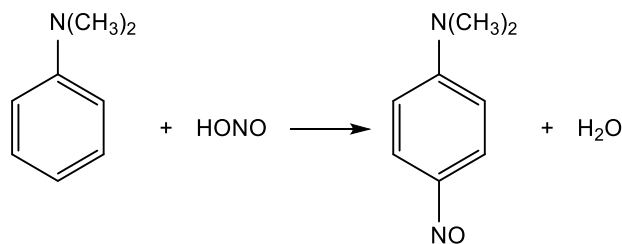


Metoda oxidativă se aplică și la aminele primare din seria alifatică, însă numai la acelea cu formula generală $\text{R}_3\text{C—NH}_2$, care conțin grupa amino legată de un carbon terțiar (căci celelalte dau izonitrozo-derivați). Ca agenți oxidanți servesc acidul monopersulfuric (acidul lui Caro) (E. Bamberger, 1903) și alți oxidanți donori de atomi de oxigen (ca acizii perbenzoic și peracetic) (nu duc însă la rezultatul dorit oxidanții dehidrogenanți ca acidul cronic și permanganatul). Din *tert*-butilamină se obține astfel 2-nitrozo-izobutan:



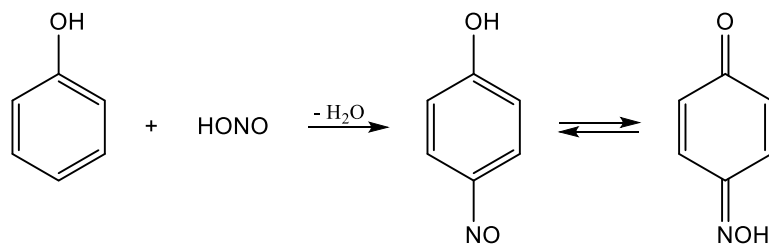
Intermediar se formează un derivat hidroxilaminic. Cu un exces de oxidant se ajunge ușor la un nitro-derivat.

2. *Nitrozarea directă*, spre deosebire de nitrare, nu reușește la hidrocarburile aromatice. Se pot însă nitroza direct unii derivați aromatici mai reactivi decât hidrocarburile, cum sunt aminele terțiare:



Nitrozodimetilanilina este, dintre toți nitrozo-derivații descriși aici, cel mai ușor accesibil și cel mai stabil.

La fel se nitrozează direct și fenolul, dând *p*-nitrozofenolul; acesta se izomerizează însă în *chinonoxima* tautomeră:



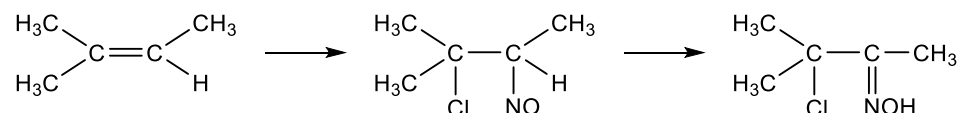
Izomerizarea aceasta se aseamănă mult cu trecerea nitrozo-derivaților în izonitrozo-derivați cu diferența că atomul de hidrogen nu migrează la carbonul vecin, ci în poziția 6 a unui sistem de trei legături conjugate.

Agentul activ în reacțiile de nitrozare este ionul de nitrozoniu, NO^+ , care ia naștere prin acțiunea acizilor tari asupra trioxidului de azot sau asupra acidului azotos:

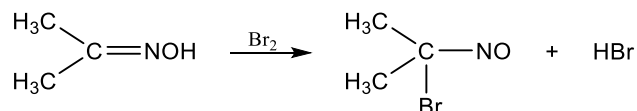


Așa-numitele „cristale din camerele de plumb” sunt în *realitate sulfat de nitrozil*, $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$. De asemenea se pot obține în stare cristalină *percloratul de nitrozil*, $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, și *fluoroboratul de nitrozil*, NO^+BF_4^- , care se comportă ca electroliți în soluție în nitrometan. Aceste săruri sunt mai stabile decât sărurile de nitroniu (p. 537); apa le hidrolizează însă, regenerând acidul azotos și acidul tare. Natura ionică a percloratului și fluoroboratului de nitrozil a fost confirmată prin analiza cu raze X a cristalelor respective. Soluțiile de acid azotos în acid sulfuric conc. prezintă o frecvență Raman la 2330 cm^{-1} , care se datorește ionului NO^+ . Prezența acestui ion în soluție în acid sulfuric a fost dovedită, în sfârșit, și prin măsurători crioscopice, în mod similar ca în cazul ionului de nitroniu (Hantzsch). Măsurătorile cinetice făcute concordă cu ipoteza că ionul NO^+ este intermediarul activ în reacția de nitrozare.

3. Prin adăugarea trioxidului de azot și a clorurii de nitrozil la alchene se formează *nitrozite* și *nitrozocloruri* (v. p. 253). Nitrozoclorura trimetiletenei conține o grupă nitrozo adevărată (culoare albastră); această grupă fiind însă secundară, se izomerizează cu timpul și dă un clor-izonitrozo-derivat:

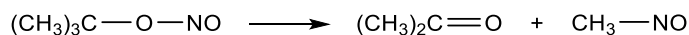


4. *Clor-nitrozo-derivați* și *brom-nitrozo-derivați*, conținând grupa nitrozo alături de halogen, se obțin și prin acțiunea clorului și bromului asupra oximelor:



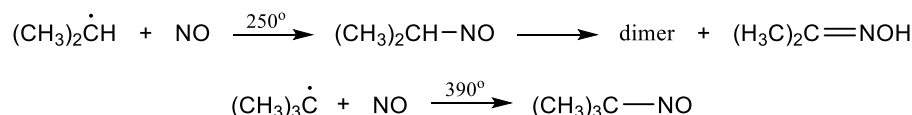
Pseudo-nitrolii (p. 545) conțin de asemenea grupe nitrozo.

5. *Nitrozometanul* a fost obținut prin fotoliza nitritului de *terț*-butil la temperatura camerei sau prin piroliza aceluiași compus, la 320° , sub presiune scăzută:



Nitrozometanul astfel format se condensează pe o suprafață răcită cu aer lichid; la -78° nitrozometanul se transformă în dimerul cristalizat $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ (v. mai jos). Prin încălzirea acestuia peste punctul de topire (122°), el se transformă în oxima formaldehidei, $\text{CH}_2=\text{NOH}$, care însă nu este stabilă, ci trece imediat într-un trimer.

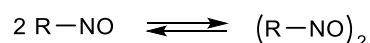
6. Este cunoscută utilizarea oxidului de azot pentru captarea radicalilor liberi (p. 183). Pe calea aceasta au fost obținuți nitrozo-derivați din radicali liberi secundari și terțiari, rezultați prin descompunerea termică a compușilor alchil-mercurici respectivi (B. G. Gowenlock, 1953):



Proprietăți fizice. 1. Nitrozo-derivații hidrocarburilor simple sunt lichide foarte volatile, *intens colorate*, cei alifatici albastru-închis, cei aromatici verzi. Ei nu se pot conserva multă vreme, căci se transformă spontan, la rece, în dimeri. În stare monomeră posedă miros înțepător, neplăcut.

Culoarea, cea mai caracteristică proprietate a nitrozo-derivaților, este datorită absorbției luminii în grupa NO (*grupă cromoformă*). Banda de absorbție din regiunea vizibilă a spectrului are, la 2-nitrozoizobutan, un maxim la lungimea de undă (λ_{\max}) de 660 mμ. Această bandă este produsă de excitarea unui electron neparticipant al oxigenului la un orbital de antilegătură de nivel energetic superior (tranziție electronică $n \rightarrow \pi^*$).

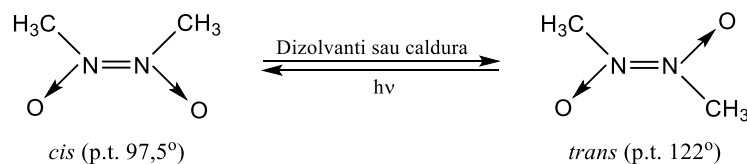
2. *Dimerizare.* Între nitrozo-derivații monomeri și dimeri se stabilește un echilibru:



Dimerii nitrozo-derivaților sunt compuși cristalizați, incolori, inodori. Legătura dintre moleculele de monomer, în dimer, este slabă; ea se desface, de cele mai multe ori, la topire sau la dizolvare. Astfel, dimerul 2-nitrozo-izobutanului formează cristale incolore care, încălzite într-un tubușor de punct de topire închis în flacără (altfel s-ar volatiliza), se transformă la 80–82° într-un lichid albastru. Topirea este deci însoțită de depolimerizare. La răcire, lichidul albastru se solidifică, dând cristale incolore. Nitrozobenzenul, dimer incolor, se topește în mod similar, la cca. 68°, colorându-se reversibil, verde.

Scurtă vreme după ce au fost preparate, soluțiile 2-nitrozo-izobutanului sunt incolore și conțin dimer (dovedit prin crioscopie în benzen). Dimerul disociază însă încet, soluția colorându-se. Dimerul nitrozobenzenului se depolimerizează mai ușor, chiar în momentul dizolvării. Prin introducerea de substituenți (Br, NO₂, CH₃) în poziția *orto* față de grupa NO în nitrozobenzen, echilibrul în soluție este deplasat în favoarea dimerului.

Prin cercetarea cu raze X a unor dimeri cristalizați, s-a stabilit că moleculele monomerului sunt împreunate prin cei doi atomi de azot. Din faptul că există doi dimeri stereoizomeri *cis* - *trans* ai nitrozometanului, rezultă că legătura dintre atomii de azot este dublă (B. G. Gowenlock, 1955):



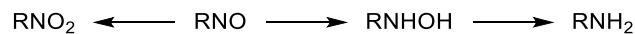
Forma *trans*, stabilă, trece în forma *cis* prin absorbție de energie radiantă; transformarea inversă are loc spontan. Dimerul nitrozobenzenului este cunoscut într-o singură formă (*cis*).

Unii nitrozo-derivați, printre care se numără clor- și brom-nitrozo-derivații alifatici și *p*-nitrozodimetilanilina nu formează dimeri; ultima este verde, chiar în stare solidă (p.t. 85°).

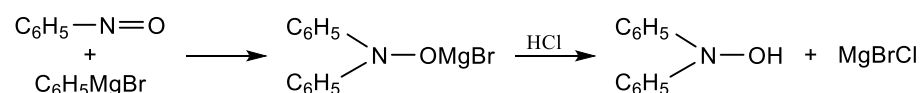
Proprietăți chimice. Nitrozo-derivații sunt mult mai reactivi decât nitro-derivații corespunzători. Ei se descompun sub acțiunea temperaturii înalte, a luminii, a acizilor și a bazelor puternice. Nu se pot conserva multă vreme.

Au fost studiați mai bine nitrozo-derivații aromatici, mai ușor accesibili.

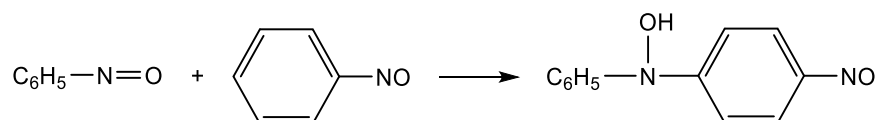
Nitrozo-derivații reprezintă un nivel intermediar de oxidare: ei pot fi oxidați (cu apă oxigenată), trecând în nitro-derivați, și reduși în derivați ai hidroxilaminei și în amine:



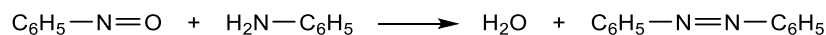
Grupa nitrozo poate adăuga numeroși compuși. Ca exemplu menționăm reacția cu derivați organo-magnezieni, cum este bromura de fenilmagneziu, care dă cu nitrozobenzenu, difenilhidroxilamina:



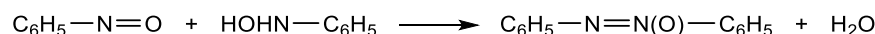
Sub acțiunea acidului sulfuric conc., nitrozobenzenu reacționează cu el însuși, trecând în *p*-nitrozo-difenilhidroxilamină:



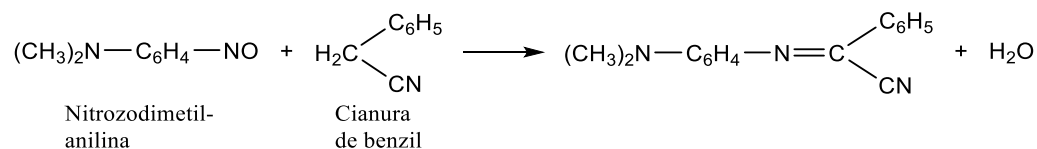
Grupa nitrozo poate lua parte și la reacții de condensare. Cu anilină se formează *azobenzenu*:



Cu fenilhidroxilamină dă naștere azoxibenzenui (p. 582):



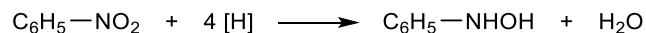
Cu compușii care conțin o grupă CH_2 reactivă („metilen activ”), cum este cianura de benzil, se formează produși de condensare:



Reacțiile acestea se aseamănă formal cu ale aldehydelor care, și ele, conțin un atom de oxigen dublu legat de un alt atom, în grupa $\text{C}=\text{O}$.

3. DERIVAȚI ORGANICI AI HIDROXILAMINEI

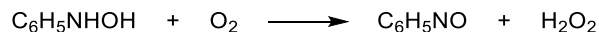
Derivații monosubstituiți ai hidroxilaminei, cu formula generală $R-NHOH$, se pot obține fie prin reducerea nitro-derivaților, fie prin oxidarea aminelor primare. Din nitrobenzen se obține prin reducere cu praf de zinc, în soluție apoasă conținând clorură de amoniu, sau cu amalgam de aluminiu în eter umed (deci în mediu neutru), *fenilhidroxilamina* (v. și p. 540):



Pentru oxidarea aminelor primare se întrebuințează acid persulfuric. După cum s-a spus la pagina 547, operația este greu de condus astfel încât să se oprească la nivelul de oxidare al hidroxilaminei, ci merge ușor mai departe, până la nitrozo-derivat și chiar la nitro-derivat.

Proprietăți. Derivații organici ai hidroxilaminei sunt substanțe reactive și nestabile; mai bine cunoscuți sunt cei aromatici. Fenilhidroxilamina este, proaspăt preparată, o substanță cristalizată, incoloră, cu p.t. 81° . Se descompune după câteva zile de conservare, chiar în absența aerului, trecând într-un lichid brun murdar și apă. *p*-Tolilhidroxilamina, $CH_3-C_6H_4-NHOH$, care se obține din *p*-nitrotoluen, în mod asemănător, este mai stabilă.

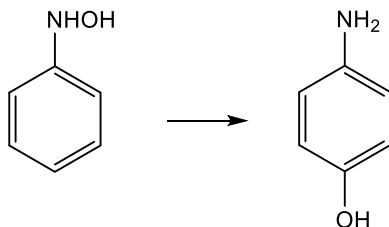
Hidroxilaminele organice, cum este fenilhidroxilamina, sunt baze slabe. Cu acizii minerali formează săruri. Ele sunt foarte autoxidabile și trec, sub influența aerului, în nitrozo-derivați, care însă se descompun mai departe:



Descompunerea se datorește faptului că nitrozobenzenul format se condensează cu excesul de fenilhidroxilamină și dă azoxibenzen și azobenzen (v. „Azoxi-derivați, azo-derivați și hidrazo-derivați aromatici”, p. 582), care se găsesc printre produșii reacției de autoxidare.

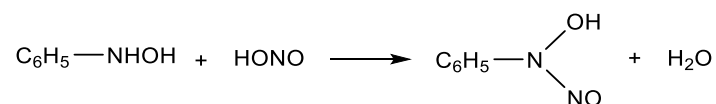
Derivații organici ai hidroxilaminei sunt, ca și substanța de bază anorganică, agenți reducători puternici. Ei reacționează la rece cu soluția amoniacală de argint și cu soluția Fehling.

Sub acțiunea acizilor anorganici diluați (acid sulfuric), derivații aromatici ai hidroxilaminei suferă o transpoziție, grupa hidroxil migrând în poziția *para*. Din fenilhidroxilamină se formează, cu randament mare, *p*-aminofenolul:

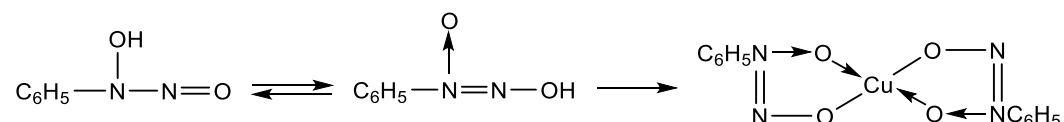


În industrie se aplică reacția aceasta fără a izola fenilhidroxilamina și anume se reduce nitrobenzenul într-o soluție puternic acidă și se obține direct *p*-aminofenolul. Reducerea se poate face și electrolitic (p. 541). Despre mecanismul acestei reacții v. p. 570.

Prin tratarea fenilhidroxilaminei cu acid azotos se formează *nitrozofenilhidroxilamina*:



Compusul acesta dă cu ionii de cupru și de fer combinații complexe insolubile și se întrebuințează în chimia analitică, sub numele de *cupferon*, pentru dozarea acestor metale. Cupferonul reacționează în combinațiile sale cu metalele, într-o formă tautomeră:



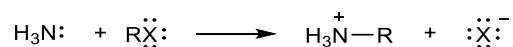
După cum se vede, combinația complexă conține două inele de cinci atomi, fără tensiune.

4. AMINE

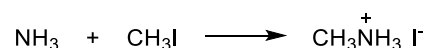
Derivații amoniacului în care atomii de hidrogen sunt înlocuiți prin radicali organici se numesc *amine*. Se disting *amine primare* ($\text{R}-\text{NH}_2$), *secundare* (R_2NH) și *tertiare* (R_3N).

Aminele formează o clasă vastă de combinații. Multe dintre ele se întâlnesc în natură sau sunt produși industriali de mare importanță.

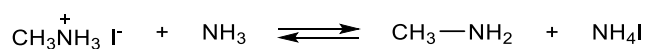
Metode de preparare. 1. *Metoda alchilării directe* (A. W. Hofmann, 1850). *a.* Amoniacul reacționează cu derivații haiogenaiți reactivi, prin intermediul perechii sale de electroni neparticipanți, dând sarea unei amine:



Din amoniac și iodmetan se obține *iodura de metilamoniu* (identică iodhidratului metilaminei ce se formează din metilamină și acid iodhidric):

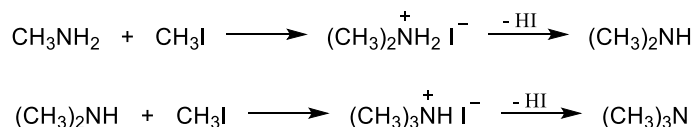


Reacția nu se oprește aici, fiindcă între această sare de amoniu și excesul de amoniac se stabilește un echilibru în care se formează *metilamină* liberă:

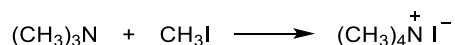


Metilamina reacționează mai departe cu iodmetanul, trecând în *iodura de dimetilamoniu*, care

cu excesul de amoniac dă *dimetilamina*. Aceasta reacționează apoi în mod asemănător și dă *trimetilamina*:



Și trimetilamina poate reacționa cu o moleculă de derivat halogenat spre a forma *iodura de tetrametilamoniu*, care este o *sare cuaternară de amoniu*:



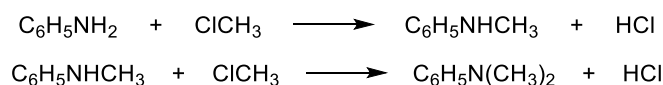
Așadar, prin alchilarea directă a amoniacului cu un compus halogenat, se obține un amestec de amine: primară, secundară, terțiară și sarea cuaternară de amoniu. Din cauza aceasta, importanța preparativă a metodei este mică.

Reacția poate fi condusă însă în așa mod încât să se formeze numai, sau în majoritate, fie *amina primară* (exces mare de amoniac), fie *amina terțiară* (exces de compus halogenat). În acest din urmă caz se formează și sarea cuaternară de amoniu, care se descompune însă când este distilată cu hidroxid de sodiu, trecând tot în amină terțiară (v. p. 575).

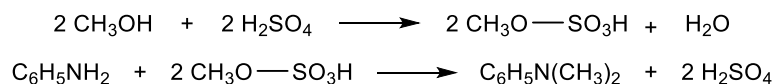
Ca exemplu pentru prima posibilitate arătată mai sus vom menționa prepararea unei diamine primare, a *etilendiaminei*, din dicloretan și un exces mare de amoniac:



b. O variantă cu numeroase aplicații a metodei alchilării directe este alchilarea aminelor primare pentru a obține amine secundare și a acestora pentru a le transforma în amine terțiare. Se pot obține astfel și amine cu radicali diferiți. Din anilină și derivați halogenați ai metanului se formează *metilanilina* și *dimetilanilina*:

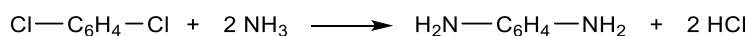


În locul compușilor halogenați se pot întrebuința sulfații de metil sau de etil. În industrie se obține dimetilanilina prin încălzirea anilinei, în autoclave, cu alcool metilic și puțin acid sulfuric, din care se formează intermediar sulfatul acid de metil. Acidul se regenerează neconținut:

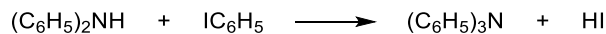


În mod asemănător, se prepară dietilanilina, înlocuindu-se însă acidul sulfuric prin acid clorhidric, din cauza acțiunii deshidratante a acidului sulfuric asupra alcoolului etilic.

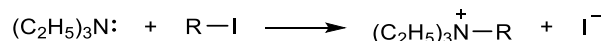
c. În toate aceste reacții de alchilare nu se pot întrebuița, după cum s-a spus, decât compuși cu atomi de halogen reactivi (v. p. 427). Compușii de felul clorbenzenului sunt prea puțin reactivi spre a reacționa cu amoniacul. Totuși, cuprul metallic fin divizat are o curioasă acțiune catalitică: în prezența sa clorbenzenul se combină cu amoniacul (prin încălzire la temperatură înaltă, în autoclavă) și dă anilină. Din *p*-diclorbenzen s-a obținut, la fel, *p*-fenilendiamina:



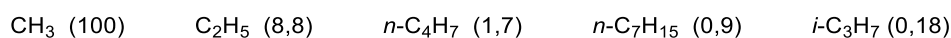
Tot în prezența cuprului se obține *trifenilamina*, din difenilamină și iodbenzea:



d. *Mecanismul* reacției de alchilare a aminelor este acela al unei reacții de substituție de tip SN2:

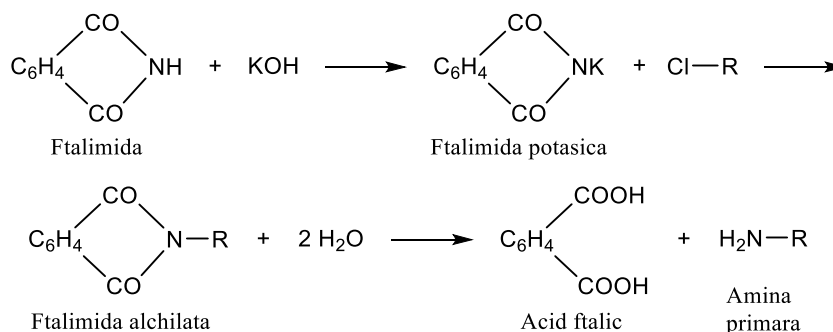


Cinetica este de ordinul II, vitezele relative de reacție ale diferitelor ioduri de alchil (în acetona, la 100°) fiind (după Menșutkin):



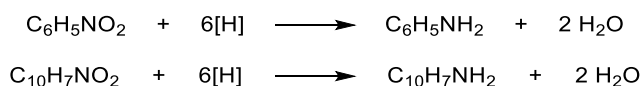
Aceasta este tocmai succesiunea variației vitezei, cu natura alchililor, în reacții cu mecanism SN2 (p. 313). Cercetarea nu a putut fi extinsă la iodura de *terț*-butil, din cauza formării aproape exclusive de alchenă, o reacție secundară ce decurge abundent și la alchilii secundari (p. 194).

2. O variantă a metodei alchilării, ducând la amine primare pure, constă în condensarea ftalimidei potasice cu derivați halogenați (S. Gabriel, 1887). Ftalimida substituită, obținută astfel, se hidrolizează prin fierbere cu acid clorhidric:

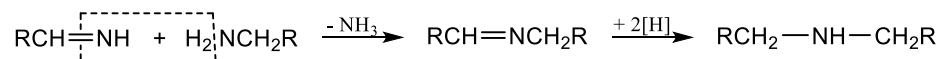


Acetanilida, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NHCOCH}_3$, tratată cu sodiu metallic, în soluție de xilen, dă o combinație sodată, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N(Na)COCH}_3$, care dă, cu ioduri de alchil, alchil-aniline acetilate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NRCOCH}_3$, din care se obțin, prin hidroliză cu acizi, monoalchil-aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NHR}$.

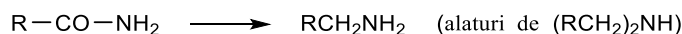
3. *Prin reducerea nitro-derivaților* se formează amine primare. Metoda se aplică cu egală ușurință la nitro-derivații alifatici și aromatici, dar servește mai ales la prepararea aminelor primare aromatice, fiindcă nitro-derivații aromatici de la care se pornește sunt ușor accesibili. Din nitrobenzen se obține *anilina*, din α -nitronaftalină, α -*naftilamina*:



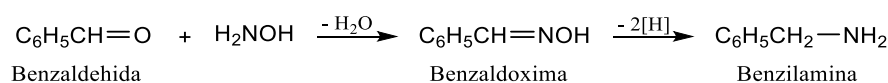
Întâi se formează *imine* (aldimine) care, fiind derivați ai aldehydelor, reacționează cu aminele primare dând produși de condensare (baze Schiff). Acestea, la rândul lor, se hidrogenează până la amina secundară:



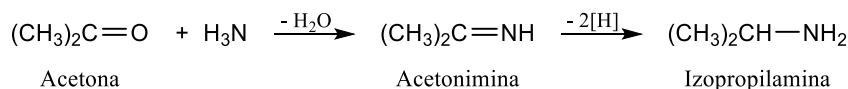
Amidele, care sunt ca și nitrilii derivați funcționali ai acizilor carboxilici, se reduc însă mai greu decât aceștia. Reducerea se poate realiza catalitic, cu cupru-crom-oxid, sau cu hidrură de litiu-aluminiu:



5. *Reducerea derivaților funcționali azotați ai aldehydelor și cetonelor.* a. Aldehydele se condensează cu unii compuși, ai azotului, cum sunt hidroxilamina, hidrazina și derivații acesteia, dând compuși azotați care pot fi ușor reduși până la amine primare:

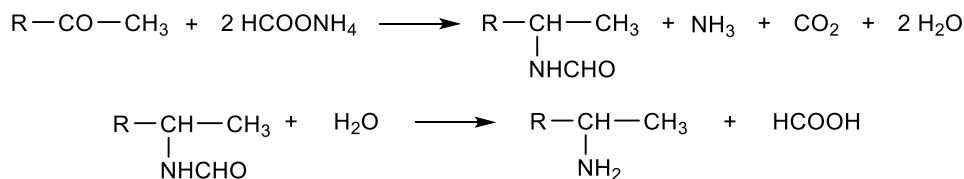


b. Prin hidrogenarea cu nichel a cetonelor în prezența unui exces de amoniac se obțin amine primare:

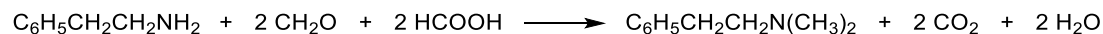


Amoniacul poate fi înlocuit cu amine primare, obținându-se amine secundare. Hidrogenând în mod asemănător aldehyde cu amoniac, se obțin amine secundare ca produs principal.

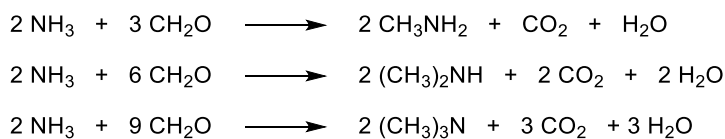
c. Încălzind aldehyde sau cetone cu formiat de amoniu sau cu formamidă, la 170°, se obțin amine formilate (R. Leuckart, 1885; O. Wallach. 1905). Reducerea se face pe socoteala unei molecule de formiat:



d. Aminele primare și secundare se metilează la încălzire cu formaldehidă (v. și p. 703), cel mai bine în prezență de acid formic, de ex.:

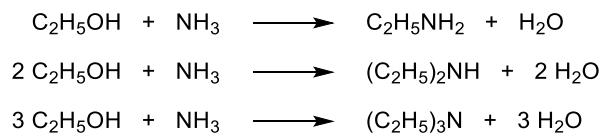


Prin încălzirea clorurii de amoniu cu o soluție de formaldehidă, se obțin (variind proporțiile și temperatura) metilamina, dimetilamina sau trimetilamina, sub formă de clorhidrați:



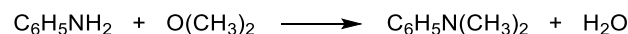
În aceste reacții reducerea și oxidarea sunt realizate ambele de formaldehidă.

6. Înlocuirea hidroxilului alcoolice sau fenolic prin grupa amino. a. Prin trecerea vaporilor de alcool, împreună cu amoniac, peste un catalizator de oxid de aluminiu, la cca. 300°, se obțin amestecuri de amine primare, secundare și terțiare:

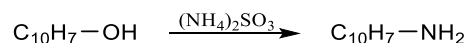


Aceasta este probabil metoda cea mai avantajoasă pentru obținerea aminelor inferioare. Amestecul de amine se separă prin distilare pe coloane eficiente.

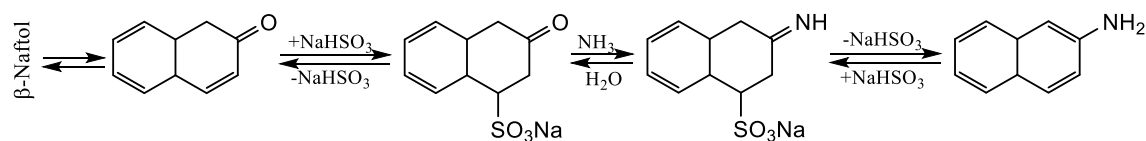
b. Aminele primare se pot alchila prin trecerea lor, în stare de vapori, cu vapori de alcool, peste oxid de aluminiu la cca. 250°. Dimetilnilina se obține cu randament cantitativ folosind ca agent de metilare eterul metilic:



c. Prin încălzirea β -naftolului, cu o soluție apoasă de sulfit de amoniu sau cu bisulfit de sodiu și amoniac sub presiune, la 150°, deci în condiții relativ blânde, se obține β -naftilamină cu randament mare (H. T. Bucherer, 1904). Din α -naftol se obține în aceste condiții α -naftilamină:



Reacția decurge printr-o adădire a bisulfidului de sodiu care duce la un derivat sulfonic, izolabil, al β - sau α -tetralonei; din acesta, prin intermediul unei cetimine, se obține amina respectivă (A. Rieche, H. Seeboth, 1960):



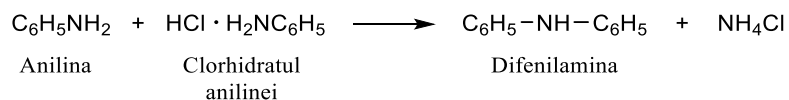
Toate reacțiile sunt reversibile; din naftilamină în prezență de bisulfit și apă se obține naftolul corespunzător.

Reacția aceasta se aplică în industrie, pe scară mare, pentru fabricarea β -naftilaminei. Această amină nu se poate obține printr-o metodă analoagă celei indicate mai sus pentru α -naftilamină, fiindcă prin nitrarea naftalinei nu se formează decât α -nitronaftalină (v. p. 593).

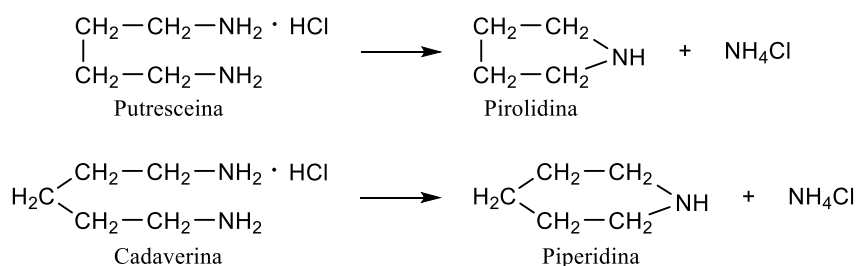
Și fenolii polihidroxilici, cu hidroxilii în poziția *meta*, cum sunt resorcina și floroglucina, sunt accesibili reacției Bucherer. Prima dă *m*-fenilendiamina, cea de-a doua 1,3,5-triaminobenzenul.

7. Metode pentru prepararea aminelor secundare. a. Prin încălzirea aminelor primare cu

clorhidrații lor (respectiv cu cantitatea necesară de acid clorhidric), la 300°, se formează amine secundare:

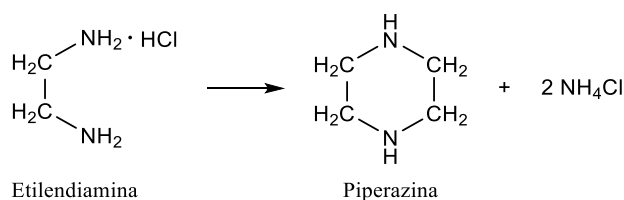


Metoda poate servi și pentru prepararea aminelor secundare ciclice, pornind de la diamine alifatiche. Din 1,4-diaminobutan (putrescina) și 1,5-diaminopentan (cadaverina) se obțin amine ciclice:

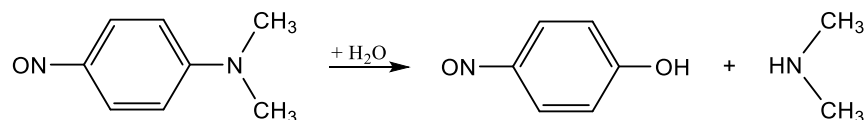


Aceste amine ciclice sunt importante și prin relațiile lor cu anumiți compuși fundamentali heterociclici: pirolidina se obține din *pirol*, iar piperidina din *piridină*, prin hidrogenare (vol. II).

Etilendiamina se ciclizează și ea în condițiile acestei reacții. Nu se obține însă un inel de trei atomi ci, în concordanță cu teoria tensiunii, un compus cu un inel de șase atomi:



b. O metodă specială pentru prepararea dimetilaminei și a dietilaminei se bazează pe o hidroliză a nitrozodimetilanilinei, respectiv a nitrozodietilanilinei, la fierbere cu hidroxid de sodiu. Grupa nitrozo activează grupele de atomi situate în poziția *para*. Alături de amina secundară se formează nixrozofenolul:



8. *Alte metode.* Dintre reacțiile de formare ale aminelor primare mai au importanță, ca metode generale preparative: degradarea lui Hofmann a amidelor și degradarea lui Curtius a azidelor, care vor fi descrise în alt loc (p. 829 și 837). Însemnătatea acestor metode rezidă în faptul că pornesc de la acizi care sunt ușor accesibili. O altă reacție cu caracter general este transpoziția